Chem. 122 $\frac{9d}{7}$ -2,1

Graham

GRAHAM-OTTO'S

AUSFÜHRLICHES

LEHRBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE.

NEU BEARBEITET

VON

DR. A. MICHAELIS,

Professor der Chemie am Polytechnicum zu Carlsruhe.

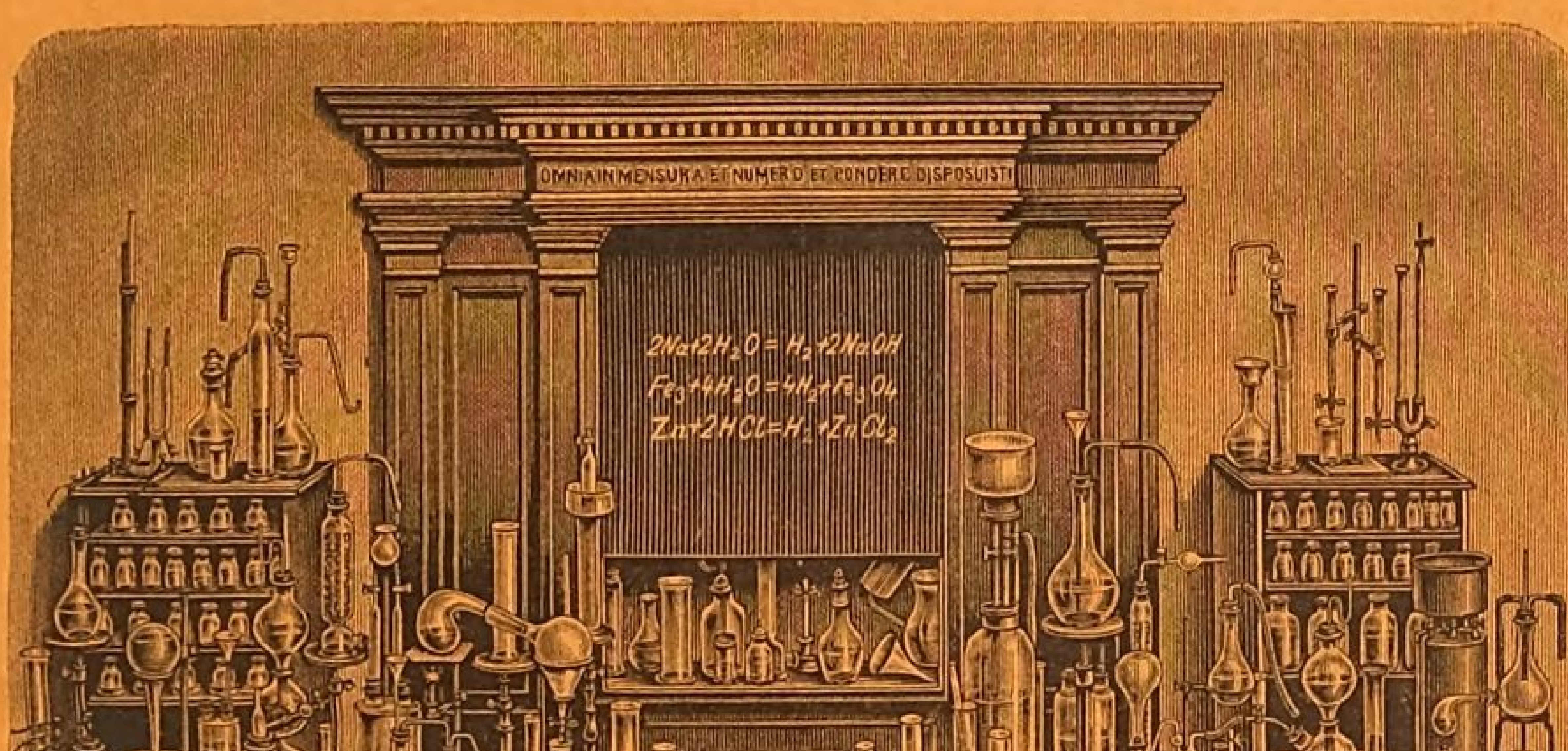
FÜNFTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

Beer

ZUGLEICH ALS ZWEITER BAND VON

GRAHAM-OTTO'S

AUSFÜHRLICHEM LEHRBUCHE DER CHEMIE.



IN VIER ABTHEILUNGEN.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN UND MEHREREN TAFELN, ZUM THEIL IN FARBENDRUCK.

ERSTE ABTHEILUNG.

ZWEITE HÄLFTE.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1879.

ANKÜNDIGUNG.

Das vorliegende ausführliche Lehrbuch der anorganischen Chemie ist eine Neubearbeitung des gleichnamigen Otto'schen Lehrbuches im Geiste der modernen chemischen Forschung. Der Charakter desselben ist ganz derselbe geblieben: das Buch soll zugleich als Hand- und Nachschlagebuch für den fertigen Chemiker und als Lehrbuch für Denjenigen dienen, der ein eingehendes Studium der Chemie beabsichtigt. Der Verfasser hat es für diesen Zweck durch eine grössere Heranziehung der Literatur, sowie durch die genaue Angabe aller bekannten physikalischen Eigenschaften der Elemente und Verbindungen (z. B. auch der Wärmebeziehungen, wie specifische Wärme, Lösungswärme, Bildungswärme und der optischen Beziehungen, wie Brechungsexponenten, Absorptions- und Emissionsspectrum) noch brauchbarer zu machen gesucht. Die Bedürfnisse des Lehrers der Chemie, des Apothekers und Technikers wird man ebenso wie in den früheren Auflagen berücksichtigt finden, die des ersteren namentlich durch Beschreibung und Abbildung vieler Vorlesungsversuche. Die Beschreibung der Darstellungsmethoden der chemischen Präparate, der Prüfungs- und Scheidungsmethoden hat der Verfasser immer so abzufassen gesucht, dass man im Laboratorium sicher danach arbeiten kann.

Diese neue Bearbeitung wird zufolge einer etwas veränderten Eintheilung der Elemente statt in drei in vier Abtheilungen erscheinen, so dass jetzt auch die Nichtmetalle ebenso wie schon früher die Metalle in zwei Abtheilungen behandelt werden. Voraussichtlich wird jede dieser Abtheilungen in zwei Hälften zur Ausgabe gelangen. Die neue Bearbeitung bildet gleichzeitig den zweiten Band des in fünf Bänden erschienenen „Ausführlichen Lehrbuches der Chemie von Graham-Otto".

Die übrigen vier Bände desselben enthalten:

Erster Band: Physikalisches, Allgemeines und Theoretisches der Chemie, von den Professoren Buff, Kopp und Zamminer in Giessen und Heidelberg. Zweite Auflage. In zwei Abtheilungen.

Erste Abtheilung. Physikalische Chemie. Preis 9 M.

Zweite Abtheilung. Allgemeine und theoretische Chemie. Preis 8 Mark.

Dritter bis fünfter Band: Organische Chemie, von Prof. Kolbe in Leipzig.

Dritter Band, complet (in 11 Lfrgn.). Preis 16 Mark 50 Pf.

Vierter Band, complet (in 10 Lfrgn.). Preis 15 Mark.

Fünfter Band, bearbeitet von Prof. E. von Meyer und Prof. A. Weddige in Leipzig und Prof. H. von Fehling in Stuttgart. Complet (in 17 Lfrgn.). Preis 27 M.

Braunschweig, im October 1879.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

GRAHAM-OTTO'S

AUSFÜHRLICHES

LEHRBUCH DER CHEMIE.

FÜNFTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

ZWEITER BAND.

IN DREI ABTHEILUNGEN.

ANORGANISCHE CHEMIE

VON

DR. A. MICHAELIS,
Professor der Chemie am Polytechnicum zu Carlsruhe.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN
UND EINER FARBIGEN SPECTRALTAFEL.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1878.

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. A. MICHAELIS,
Professor der Chemie am Polytechnicum zu Carlsruhe.

AUF GRUND VON
OTTO'S AUSFÜHRLICHEM LEHRBUCH DER CHEMIE
NEU BEARBEITET.

FÜNFTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

IN DREI ABTHEILUNGEN.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN
UND EINER FARBIGEN SPECTRALTAFEL.

ERSTE ABTHEILUNG.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1878.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Alle Rechte vorbehalten.

VORWORT.

Das vorliegende ausführliche Lehrbuch der anorganischen Chemie ist eine Neubearbeitung des gleichnamigen Otto'schen Lehrbuches im Geiste der modernen chemischen Forschung. Die allgemeine Beliebtheit des Otto'schen Werkes machte es mir zur Pflicht, bei dieser Bearbeitung möglichst conservativ zu verfahren. Der Charakter desselben ist ganz derselbe geblieben: das Buch soll zugleich als Hand- und Nachschlagebuch für den fertigen Chemiker und als Lehrbuch für Denjenigen dienen, der ein eingehendes Studium der Chemie beabsichtigt. Ich habe es für diesen Zweck durch eine grössere Heranziehung der Literatur, sowie durch die genaue Angabe aller bekannten physikalischen Eigenschaften der Elemente und Verbindungen (z. B. auch der Wärmebeziehungen, wie specifische Wärme, Lösungswärme, Bildungswärme und der optischen Beziehungen, wie Brechungsexponenten, Absorptions- und Emissionsspectrum) noch brauchbarer zu machen gesucht. Die Bedürfnisse des Lehrers der Chemie, des Apothekers und Technikers wird man ebenso wie in den früheren Auflagen berücksichtigt finden, die des ersteren namentlich durch Beschreibung und Abbildung vieler Vorlesungsversuche. Die Beschreibung der Darstellungsmethoden der chemischen Präparate, der Prüfungs- und Scheidungsmethoden habe ich immer so abzufassen gesucht, dass man im Laboratorium sicher danach arbeiten kann.

Auch in der Form bin ich dem Otto'schen Buche ziemlich treu geblieben. Wo immer das Sachliche keiner Aenderung bedurfte, habe ich den Wortlaut Otto's beibehalten. Ich habe dies einestheils deshalb gethan, weil die Darstellungsweise Otto's sehr beliebt war, anderentheils auch, weil mir dadurch eine grosse Erleichterung bei der Bearbeitung zu Theil wurde. Eine gewisse Ungleichheit in der Form liess sich allerdings dabei nicht ganz vermeiden.

Die Gruppirung der Elemente habe ich den neueren Ansichten gemäss verändert und auf die Werthigkeit derselben basirt. Nur

der Sauerstoff ist vorausgeschickt worden, weil die Kenntniss desselben und die des Wassers für die Beschreibung von Chlor, Brom, Jod, Fluor und deren Verbindungen fast unerlässlich ist. Die theoretische Einleitung wird, besonders paginirt, beim Schluss der ersten Abtheilung ausgegeben werden. — Die kürzlich ausgeführte Verflüssigung der bislang als permanent betrachteten Gase Wasserstoff und Sauerstoff, sowie einige andere interessante neuere Angaben konnte ich des vorgeschrittenen Druckes wegen nicht mehr aufnehmen, sie werden nach Vollendung der ersten Abtheilung in einem Nachtrage ihre Stelle finden.

Hervorheben will ich, dass mir die Bearbeitung dieses Buches durch einige, theils wieder herausgegebene, theils neu erschienene Werke wesentlich erleichtert worden ist. Dahin gehört vor allen die von Professor Kraut herausgegebene neue (sechste) Auflage von Gmelin's Handbuch der Chemie, in welcher die Resultate der chemischen Arbeiten bis 1872 (Metalloide) so vollständig zusammengestellt sind. Auch habe ich manche Abbildungen aus Roscoe und Schorlemmer's ausführlichem Lehrbuch der Chemie und aus Heumann's Anleitung zu Vorlesungsversuchen benutzt.

Die Bearbeitung, selbst eines grösseren Lehrbuches der Chemie, hat in den Augen des forschenden Chemikers nicht den Werth von Experimentaluntersuchungen und mit Recht: während diese neues produciren, stellt jene nur das schon bekannte übersichtlich zusammen. Aber gerade durch diese Zusammenstellung kann eine solche Arbeit auch wieder eine producirende Kraft entfalten, indem sie einestheils die Vorarbeiten zu Experimentaluntersuchungen erleichtert, anderentheils, durch ihre Darstellung, schon durch die Lücken, die sie aufdeckt, zu neuen Untersuchungen Veranlassung geben kann. Sollte dieses auch bei dem vorliegenden Buche der Fall sein, so würde die Mühe, welche die Bearbeitung desselben neben vielerlei Berufsgeschäften und neben eigenen Untersuchungen macht, reichlich belohnt sein.

Carlsruhe, im Mai 1878.

A. Michaelis.

SPECIELLE CHEMIE

DER

NICHTMETALLE.

INHALTSVERZEICHNISS.

Seite

Uebersicht der Abkürzungen in den Citaten XII

Einleitung . 1

Geschichtliches *1*. Begriff *3*. Die Elemente *5*. Unterscheidung von Gemisch und chemischer Verbindung *11*. Chemische Affinität *13*. Säuren, Basen, Salze *14*. Eintheilung der Chemie *15*. Charakteristik der Elemente *17*. Nomenclatur *19*. Unvergänglichkeit der Materie *21*. Ursachen der chemischen Zersetzung *22*. Gewichtsverhältniss bei chemischen Zersetzungen *34*. Gesetz der Multiplen *37*. Untheilbare Gewichtsmengen *39*. Volumverhältnisse *42*. Atomistische Theorie *49*. Wechselwirkung der Naturkräfte *50*. Gesetz von der Erhaltung der Kraft *52*. Gesetz von Mariotte und Gay-Lussac *56*. Kinetische Theorie der Gase *59*. Avogadro'sches Gesetz *70*. Bestimmung des Moleculargewichts *70*. Bestimmung des Atomgewichts *72*. Aequivalentgewicht *85*. Chemische Zeichen und Formeln *86*. Verschiedene Berechnungen *91*. Die Lehre vom chemischen Werth *95*. Die Systematik der anorganischen Chemie *115*. — Chemische Operationen *125*. Wage, Gewichte *125*. Bestimmung des specifischen Gewichts fester Körper *137*, von Flüssigkeiten *145*, von Gasen *165*, von Dämpfen *174*. Einfache und fractionirte Destillation *216*. Bestimmung des Siedepunktes *226*. Bestimmung des Schmelzpunktes *235*. Wasserluftpumpen *241*. Filtration unter Druck *254*. Spectralanalyse *257*. — Krystallisation und Krystallographie *264*.

Specielle Chemie der Nichtmetalle 1

Sauerstoff . 1

Darstellung 2. Gasbehälter 8. Eigenschaften 11. Eintheilung und Benennung der Sauerstoffverbindungen 16. Gewichtszunahme bei der Verbrennung 31. Andere Darstellungsmethoden 33. Technische Darstellung 43. Verbrennungsprocess 45. Athmungsprocess, Verwesungsprocess 62. Reduction und Desoxydation 63.

Ozon . 64

Geschichtliches 65. Constitution 72. Physiologische Wirkung 72. Eigenschaften 73. Darstellung 77. Ozongehalt der Luft 86. Technische Anwendung 87. Quantitative Bestimmung 87.

Wasserstoff . 90

Darstellung 91. Eigenschaften 105. Knallgas 115. Drummond'sches Licht 120. Knallgasgebläse 121. Reduction von Metalloxyden 126. Wasserstoff *in statu nascendi* 128. Occlusion 129. Diffusion 132. Verbindungen 133. Technische Anwendung 134. Activer Wasserstoff 135.

Seite

Wasserstoff und Sauerstoff 137

Wasser; Synthese desselben 138. Zersetzung 145. Zusammensetzung 147. Destillation 154. Gefrieren 156. Ausdehnung 158. Siedepunkt 162. Tension des Dampfes 165. Latente Wärme 170. Hydratwasser 172. Krystallwasser 173. Wasser als Lösungsmittel 176. Bestimmung der Löslichkeit 185. Erkennung und Bestimmung der Körper 190. Reagentien 191. Quantitative Analyse 195. Das in der Natur vorkommende Wasser 208. Regenwasser, Brunnenwasser 208, 209. Quellwasser 210. Flusswasser 211. Mineralwasser 212. Wasseranalyse 217. Quantitative Bestimmung des Wassers 238. — Wasserstoffsuperoxyd, Darstellung 242. Eigenschaften 247. Vorkommen in der Natur 257. Technische Anwendung 258. Nachweis 259. Quantitative Bestimmung 261.

Gruppe der Halogene 264

Chlor . 270

Darstellung 271. Eigenschaften 280. Chlorwasser 281. Chlorhydrat 284. Technische Darstellung 292. Atomgewicht 298. Erkennung und Bestimmung 300.

Chlor und Wasserstoff 306

Chlorwasserstoffsäure; Vorkommen 306. Bildung 307. Zusammensetzung 309. Eigenschaften 313. Darstellung 323. Darstellung im Grossen 330. Darstellung arsenfreier 334. Avidität 337. Chloride 339.

Chlor und Sauerstoff 340

Unterchlorige Säure; Chlormonoxyd 342. Darstellung 343. Eigenschaften 344. Unterchlorige Säure 346. Darstellung 346. Eigenschaften 349. Hypochlorite 352. Erkennung und Bestimmung 355. — Chlorige Säure 356. — Unterchlorsäure 365. Geschichtliches 365. Darstellung 366. Eigenschaften 367. Analyse 369. Euchlorin 372. — Chlorsäure 375. — Ueberchlorsäure 382.

Brom . 388

Vorkommen 388. Darstellung 390. Eigenschaften 393. Atomgewicht 398. Erkennung 398. Quantitative Bestimmung 401.

Brom und Wasserstoff 405

Bromwasserstoffsäure; Darstellung 406. Eigenschaften 409. Erkennung 413.

Brom und Chlor 414

Brom und Sauerstoff 416

Unterbromige Säure 417. — Bromsäure 418. — Ueberbromsäure 421.

Jod . 422

Vorkommen 422. Gewinnung 425. Reinigung 432. Wiedergewinnung aus Rückständen 433. Eigenschaften 434. Atomgewicht 441. Erkennung und Bestimmung 441.

Jod und Wasserstoff 454

Jodwasserstoffsäure; Darstellung 454. Eigenschaften 458. Erkennung 463.

Seite

Jod und Chlor . 464

Jodmonochlorid 464. — Jodtrichlorid 466.

Jod und Brom . 470

Jod und Sauertoff . 471

Jodsäure 471. — Ueberjodsäure 480. Andere Sauerstoffverbindungen 487.

Fluor . 489

Versuche zur Abscheidung 490. Atomgewicht 493. Erkennung und Bestimmung 494.

Fluor und Wasserstoff 499

Fluorwasserstoffsäure; Darstellung der wässerigen 500, der wasserfreien 502. Eigenschaften 503. Fluoride 505.

Fluor und Jod . 508

Gruppe des Schwefels 509

Schwefel . 514

Vorkommen 514. Gewinnung 517. Eigenschaften 530. Allotrope Modificationen 537. Ausdehnung 544. Dampfdichte 546. Spannkraft des Dampfes 547. Spectrum 548. Chemischer Charakter 549. Verwendung 554. Erkennung und Bestimmung 556. Anhang zum Schwefel: *Sulfur praecipitatum* 560.

Schwefel und Wasserstoff 565

Schwefelwasserstoff; Bildung und Darstellung 566. Eigenschaften 569. Schwefelwasserstoffwasser 571. Verhalten gegen Salzlösungen 576. Entwickelungsapparate 581. Hahnemann'sche Weinprobe 586. Basicität 586. Erkennung und Bestimmung 589. Wasserstoffsupersulfid 594.

Schwefel und die Halogene 598

Schwefel und Chlor 598. Schwefelmonochlorid 599. Schwefeldichlorid 602. Vierfach-Chlorschwefel 605. — Schwefel und Brom 608. — Schwefel und Jod 609. — Schwefel und Fluor 610.

Schwefel und Sauerstoff 611

Schweflige Säure; Darstellung 612. Eigenschaften 615. Hydrat 623. Chemischer Charakter 627. Anwendung 631. Sulfite 633. Constitution 634. Erkennung und Bestimmung 635. — Chlorid der schwefligen Säure: Thionylchlorür 638. — Hydroschweflige Säure 642. — Schwefelsäure 644. Schwefeltrioxyd 645. Schwefelheptoxyd 653. Schwefelsesquioxyd 653. Schwefelsäuremonohydrat 655. Geschichtliches 656. Theorie der Bildung 657. Fabrikation 663. Reinigung 699. Eigenschaften 703. Zur Erkennung und Bestimmung 719. Schwefelsäuredihydrat 722. Schwefelsäuretrihydrat 723. — Halogenderivate der Schwefelsäure 724. Sulfurylhydroxylchlorid 724. Sulfurylchlorid 728. — Bromide der Schwefelsäure 732. — Dischwefelsäure 733. — Chlorid der Dischwefelsäure 738. — Unterschweflige Säure 740. — Unterschwefelsäure 747. — Trithionsäure 752. — Tetrathionsäure 759. — Pentathionsäure 764.

Seite

Selen . 769

Vorkommen 769. Gewinnung 772. Eigenschaften 775. Allotrope Modificationen 776. Krystallform 779. Elektrisches Leitungsvermögen 780. Dampfdichte 782. Spectrum 782. Chemischer Charakter 782. Atomgewicht 783. Zur Erkennung und Bestimmung 784.

Selen und Wasserstoff 786

Selen und die Halogene 789

Selen und Chlor 789. Selenmonochlorid 789. Selentetrachlorid 790. — Selen und Brom 792. — Selen und Jod 793. — Selen und Fluor 794.

Selen und Sauerstoff 794

Selenige Säure; Darstellung 795. Eigenschaften 797. Erkennung und Bestimmung 799. — Chlorid der selenigen Säure: Selenylchlorür. Selendioxyd und die Halogensäuren. — Selensäure; Darstellung 802. Eigenschaften 805. Zur Erkennung und Bestimmung 806.

Selen und Schwefel 808

Einfach-Schwefelselen 809. — Selenschwefeltrioxyd 810. — Schwefelselenoxytetrachlorid 810. — Selenthionsäuren 812. Selenoschwefelsäure 813. Selentrithionsäure 814.

Tellur . 815

Vorkommen 815. Gewinnung 816. Reinigung des rohen 818. Eigenschaften 819. Atomgewicht 820. Chemischer Cbarakter 820.

Tellur und Wasserstoff 822

Tellur und die Halogene 823

Tellur und Chlor 823. — Tellur und Brom 824. — Tellur und Jod 825. — Tellur und Fluor 826.

Tellur und Sauerstoff 827

Tellurige Säure; Tellurdioxyd 827. Tellurigsäurehydrat 828. — Chloride und Bromide der tellurigen Säure 830. — Tellursäure; Tellurtrioxyd 831. Tellursäurehydrat 832.

Tellur und Schwefel 835

Tellur und Selen . 836

Nachtrag . 837

Sauerstoff; die Verflüssigung der früher sogenannten permanenten Gase 837. Gewichtszunahme bei der Verbrennung einer Kerze 846. — Ozon 847. — Wasserstoff 848. — Brom 854. — Jod 854. — Schwefel 855. — Tellur 857.

Berichtigungen.

Einleitung Seite *20*, Zeile 14 von oben und Seite *188*, Zeile 7 von unten ist statt: „A. W. Hoffmann", zu lesen: „A. W. Hofmann".

Einleitung Seite *53*, Zeile 4 von oben, muss nach „Kilogramm" ein Komma stehen, dagegen muss dasselbe nach „Wegstrecke" wegfallen und ebenso Zeile 5 nach „Arbeit".

Einleitung Seite *175*, Zeile 13 von unten muss nach „und" das Komma wegfallen.

Seite 16, Zeile 27 von oben, ist statt: „der Elemente, deren", zu lesen: „das Element, dessen".

Seite 18, Zeile 16 von oben, ist statt: P_2O_2, zu lesen: P_2O.

Seite 19, Zeile 18 von oben, ist statt:

$$\begin{array}{l} Cl_2O_5(OH)_4 \\ Cl_2O_4(OH)_6 = 2\,ClO_2(OH)_3, \end{array}$$

zu lesen:

$$\begin{array}{l} Cl_2O_4(OH)_6 = 2\,ClO_2(OH)_3 \\ Cl_2O_2(OH)_{10} = 2\,ClO\,(OH)_5 \end{array}.$$

Seite 43, Anmerkung 6) lies statt: „Hoffmann", „Hofmann".

Seite 104, Anmerkung 3, ist die erste Zahl „0·089608 g" zu streichen.

Seite 305, Zeile 1 von oben und Seite 448, Zeile 12 von oben ist statt: „Böhlig", zu lesen: „Bohlig".

Seite 342, Zeile 5 von unten, ist statt: „— 17°", zu lesen: „+ 19 bis 20°".

Seite 394, Zeile 12 und 13 von oben, ist statt: $\frac{n^2 - 1}{d}$, zu lesen: $\frac{n - 1}{d}$.

Seite 448, Zeile 1 von oben, ist statt: „bringt man 10 cbcm", zu lesen: „bringt man 5 cbcm".

Seite 458, Zeile 9 von oben, ist nach Jodwasserstoff einzuschalten: „aus festem Jod", nach 6036 „aus Joddampf".

Seite 512, Zeile 7 von oben, ist statt: R, O_3, aq, zu lesen: R, O_2, aq, und Zeile 8 ist statt: R, O_2, aq, zu lesen: R, O_3, aq.

Uebersicht der Abkürzungen in den Citaten[1]).

Die fett gedruckte Zahl bedeutet den Band, die daneben stehende die Seite des betreffenden Werkes. Eine eingeklammerte Zahl hinter der Abkürzung bedeutet die Reihe oder Folge (série).

1. Zeitschriften und Jahresberichte.

Am. Chemist bedeutet: The American Chemist, edited by Chas. F. Chandler u. W. H. Chandler. New-York.

Ann. Chem. Pharm. bedeutet: Annalen der Chemie und Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, J. Liebig, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. Leipzig und Heidelberg.

Ann. Chem. bedeutet: Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. Leipzig und Heidelberg. Fortsetzung des Vorigen.

Ann. chim. bedeutet: Annales de chimie, au recueil de mémoires concernant la chimie et les arts qui en dépendent et specialement la pharmacie. Paris.

Ann. chim. phys. bedeutet: Annales de chimie et de physique par Gay-Lussac et Arago. Paris. — Ann. chim. phys. (3) par Gay-Lussac, Arago, Dumas, Pelouze, Boussingault et Regnault. Paris. — Ann. chim. phys. (4) und (5) par Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault, Regnault, Wurtz et Verdet.

Ann. min. bedeutet: Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. Paris.

Ann. Phil. bedeutet: Annals of Philosophy. London.

Arch. néerland. bedeutet: Archiv néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et rédigées par E. H. v. Baumhauer. La Haye.

Arch. Pharm. bedeutet: Archiv der Pharmacie. Eine Zeitschrift des Norddeutschen Apotheker-Vereins. Herausgegeben von R. Brandes, dann von Wackenroder und Bley, dann von H. Ludwig, jetzt von E. Reichard. Lemgo, Hannover, jetzt Halle.

1) Ich habe mich bei diesen Abkürzungen möglichst den in dem Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften und in Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, 6. Auflage, angewandten Bezeichnungen angeschlossen.

Berg. Hütt. Ztg. bedeutet: Berg- und hüttenmännische Zeitung redigirt von Hartmann, Bornemann, Kerl und Wimmer (jetzt nur von den beiden letzteren). Leipzig.

Berl. Akad. Ber. bedeutet: Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Berzelius' Jahresber. bedeutet: Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, vom 21. Band an „Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie" von Jacob Berzelius. Deutsch von C. G. Gmelin, dann von Wöhler. Tübingen.

Bibl. univ. bedeutet: Bibliothèque universelle. Science et arts. Genève. Seit 1836 neue Serie, auch als N. Bibl. univ. bezeichnet.

Bull. soc. chim. bedeutet: Bulletin de la société chimique de Paris. Von J. Bouis, Friedel, Leblanc, Ad. Wurtz. Jetzt auch von P. T. Clève, G. Daremberg, Ph. de Clermont u. a.

Chem. Centr. bedeutet: Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt, seit 1857 Chemisches Centralblatt, redigirt von W. Knop, seit 1862 von Rud. Arendt. Leipzig.

Chem. News bedeutet: Chemical News, edited by W. Crookes. London.

Chem. Soc. J. bedeutet: The Journal of the Chemical Society of London von H. Watt. Früher Quarterly Journal of the Chemical Society of London. London.

Compt. rend. bedeutet: Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. Paris.

Crell. Ann. bedeutet: Chemische Annalen von Dr. Lorenz, von Crell. Helmstedt und Leipzig.

Crell chem. J. bedeutet: Chemisches Journal von Dr. Lorenz Crell. Lemgo.

Crell N. Entd. bedeutet: Die neuesten Entdeckungen in der Chemie von Dr. Lorenz Crell. Leipzig.

Deutsch. chem. Ges. Ber. bedeutet: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin. Berlin.

Dingl. polyt. J. bedeutet: Polytechnisches Journal. Herausgegeben von E. M. Dingler, später von J. Zeman und F. Fischer. Augsburg.

Edinb. J. of Sc. bedeutet: The Edinburgh Journal of Science by D. Brewster. Edinburgh und London.

N. Edinb. Phil. J. bedeutet: The Edinburgh philosophical Journal by Robert Jameson.

Gazz. chim. ital. bedeutet: Gazzetta chimica italiano. Palermo.

A. Gehl. bedeutet: Neues allgemeines Journal der Chemie von A. F. Gehlen. Berlin.

N. Gehl. bedeutet: Journal für die Chemie und Physik von A. F. Gehlen und Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie von A. F. Gehlen. Berlin. Fortsetzung des Vorigen.

Gilb. Ann. bedeutet: Annalen der Physik, später der Physik und physikalischen Chemie von L. W. Gilbert. Halle und Leipzig.

Gren A. J. und Gren N. J. bedeutet: Journal der Physik von F. A. Gren. Halle und Leipzig. 1795 bis 1797 neue Reihe.

Inst. bedeutet: L'institut, journal général des sociétés et des travaux scientifiques de la France, section des sciences mathématiques, physiques et naturelles, par Arnoult.

Jahresber. f. Chem. bedeutet: Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie, von 1857 an unter dem Titel: Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften. Herausgegeben von J. Liebig und H. Kopp, von 1857 an von H. Kopp und H. Will, von 1863 an von H. Will, von 1868 an von Ad. Strecker, von 1870 an von A. Naumann, von 1875 an von F. Fittica. Giessen.

Jahresber. f. d. Chem. bedeutet: Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der reinen Chemie. Herausgegeben von W. Staedel, seit 1874 in Gemeinschaft mit L. Medicus. Tübingen.

Jahrbuch f. Min. bedeutet: Jahrbuch für Mineralogie, Geologie, Geognosie und Petrefactenkunde von K. C. v. Leonhard und H. G. Bronn. Erscheint jetzt unter dem Titel: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie von G. Leonhard und H. B. Geinitz. Stuttgart.

N. Jahrb. Pharm. bedeutet: Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer von G. F. Walz und F. L. Winckler, dann von F. Vorwerk. Speyer.

Jenaer Zeitschr. f. Med. u. Nat. bedeutet: Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft. Herausgegeben von der medicin.-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. Leipzig.

J. chim. méd. bedeutet: Journal de chimie médicale, de pharmacie et de toxicologie. Paris.

J. Pharm. und N. J. Pharm. bedeutet: Journal de pharmacie. Führt seit der dritten Serie den Titel: Journal de pharmacie et de chimie.

J. pr. Chem. bedeutet: Journal für praktische Chemie von O. L. Erdmann, zeitweilig in Verbindung mit Schweigger-Seidel, R. F. Marchand, Werther. Seit 1870 von Kolbe als Neue Folge herausgegeben.

Kastn. Arch. bedeutet: Archiv für die gesammte Naturlehre von K. W. G. Kastner.

Klaproth Beitr. bedeutet: Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper von M. H. Klaproth. Berlin und Stettin.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

Mém. d'Arcueil bedeutet: Mémoires de physique et de chimie de la société d'Arcueil. Paris.

Monit. scientif. bedeutet: Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. Paris.

N. Petersb. Acad. Bull. bedeutet: Bulletin de l'académie des sciences de St. Petersbourg.

Pharm. J. Trans. bedeutet: Pharmaceutical Journal and Transaction. London.

Phil. Mag. bedeutet: The Philosophical Magazine and Journal by Tilloch (and Taylor). London.

Phil. Mag. Ann. bedeutet: The Philosophical Magazine and Annals, by R. Taylor and R. Phillips.

Phil. Mag. J. bedeutet: The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal by Brewster, Taylor and R. Phillips.

Phil. Mag. (4) bedeutet: The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, by Brewster, Taylor, Phillips, Kane and Francis, jetzt von R. Kane, W. Thomson und W. Francis.

Phil. Trans. bedeutet: Philosophical Transactions of the Royal Society of London

Pogg. Ann. bedeutet: Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von J. C. Poggendorf. Leipzig.

Polyt. Notizbl. bedeutet: Polytechnisches Notizblatt, herausgegeben von R. Böttger. Frankfurt.

Quart. J. of Sc. und N. Quart. J. of Sc. bedeutet: The quarterly Journal of Science, Literature and Art. London. Seit 1827 neue Serie.

Repert. Pharm. bedeutet: Repertorium für die Pharmacie von J. A. Buchner. Nürnberg und Erlangen.

N. Repert. Pharm. bedeutet: Neues Repertorium für Pharmacie, herausgegeben von L. A. Buchner. München.

Rep. Br. Assoc. bedeutet: Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. London.

Russ. Zeitschr. Pharm. bedeutet: Pharmaceutische Zeitschrift für Russland, herausgegeben von der pharmaceutischen Gesellschaft zu St. Petersburg; redigirt von A. Peltz.

Scher. J. bedeutet: Allgemeines Journal der Chemie, herausgegeben von Dr. Al. Nic. Scherer. Leipzig.

Scher. N. Ann. bedeutet: Allgemeine Nordische Annalen für die Chemie von Al. Nic. Scherer. Petersburg.

Schmidt's Jahrb. bedeutet: Jahrbücher der gesammten Medicin von C. Ch. Schmidt. Leipzig.

Schw. J. bedeutet: Journal für Chemie und Physik, herausgegeben von Dr. S. C. Schweigger, zeitweise in Gemeinschaft mit D. Meinecke und mit F. W. Schweigger-Seidel. Nürnberg und Halle.

Sill. Am. J. bedeutet: The American Journal of Science and Arts von B. Silliman. Jetzt von B. Silliman jun. und J. D. Dana.

Journ. f. Pharm. von Trommsdorf und N. Journ. f. Pharm. von Trommsdorf bedeutet: Journal der Pharmacie und Neues Journal der Pharmacie von Trommsdorf. Leipzig.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet: Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie; herausgegeben von G. C. Wittstein. München.

Wiedem. Ann. bedeutet: Annalen der Physik und Chemie; neue Folge; unter Mitwirkung der physikalischen Gesellschaft zu Berlin und insbesondere des Herrn H. Helmholtz herausgegeben von G. Wiedemann. Leipzig.

Wien. Akad. Ber. bedeutet; Sitzungsberichte der k. k. Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-naturwissenschaftliche Classe. Wien.

Zeitschr. anal. Chem. bedeutet: Zeitschrift für analytische Chemie, herausgegeben von R. Fresenius. Wiesbaden.

Zeitschr. Chem. bedeutet: Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik; später: Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Archiv und kritisches Journal, herausgegeben von Erlenmeyer, Lewinstein u. A. Erlangen. Zuletzt herausgegeben von Beilstein, Fittig und Hübner. Leipzig.

Zeitschr. f. d. chem. Grossgew. bedeutet: Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe. Herausgegeben von Post.

Zeitschr. Kryst. bedeutet: Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Herausgegeben von P. Groth. Leipzig.

Zeitschr. phys. Chem. bedeutet: Zeitschrift für physiologische Chemie. Herausgegeben von F. Hoppe-Seyler. Strassburg.

*

2. Benutzte selbständige Werke.

Berzelius, Lehrbuch der Chemie. Deutsch von Wöhler. 5. Aufl. 1843 bis 1848. Dresden und Leipzig.

Blomstrand, Die Chemie der Jetztzeit vom Standpunkte der elektrochemischen Auffassung. Aus Berzelius' Lehre entwickelt. Heidelberg 1869.

Bunsen, Gasometrische Methoden. 2. Aufl. Braunschweig 1877.

Clausius, Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie. Braunschweig 1864.

Fleischer, E., Die Titrirmethode als selbständige quantitative Analyse. 2. Aufl. Leipzig 1876.

Fresenius, R., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 13. Auflage. Braunschweig 1869 u. 1870.

Fresenius, R., Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Auflage. Braunschweig 1875.

Gerhardt, Traité de chimie organique. Paris 1853.

Geuther, Lehrbuch der Chemie, gegründet auf die Werthigkeit der Elemente. Jena 1870.

Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie. 6. Aufl. Heidelberg 1872.

Gorup-Besanez, v., Lehrbuch der Chemie. 6. Aufl. Braunschweig 1876.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, begründet von J. von Liebig, J. C. Poggendorf und Fr. Wöhler, redigirt von H. Kolbe, dann von H. v. Fehling. Braunschweig 1842 bis 1864.

Neues Handwörterbuch der Chemie. Auf Grundlage des vorigen bearbeitet und redigirt von H. v. Fehling. Braunschweig. Seit 1871 im Erscheinen begriffen.

Hofmann, A. W., Einleitung in die moderne Chemie. 5. Auflage. Braunschweig 1871.

Hofmann, A. W., Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts. Braunschweig 1875.

Heumann, K., Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über organische Chemie. Braunschweig 1876 bis 1879.

Knapp, F., Lehrbuch der chemischen Technologie. 3. Aufl. Braunschweig 1865.

Knop, A., System der Anorganographie. Leipzig 1876.

Kolbe, H., Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. Braunschweig 1877.

Kopp, H., Geschichte der Chemie. Braunschweig 1843 bis 1847.

Ladenburg, A., Vorträge über die Entwickelungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren. Braunschweig 1869.

Meyer, O. E., Die kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877.

Meyer, L., Die modernen Theorien der Chemie. 3. Aufl. Breslau 1876.

Mohr, Fr., Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode. 5. Aufl. Braunschweig 1878.

Muspratt's Theoretische, praktische und analytische Chemie. In Anwendung auf Künste und Gewerbe frei bearbeitet von Br. Kerl und F. Stohmann, Braunschweig 1874 bis 1879.

Naumann, C. F., Elemente der Mineralogie. 10. Aufl. bearbeitet von F. Zirkel.

Odling, W., Beschreibendes und theoretisches Handbuch der Chemie. Deutsch von A. Oppenheim. Erlangen 1865.

Rammelsberg, C. F., Handbuch der Mineralchemie. Leipzig 1860.

Rammelsberg, C. F., Handbuch der krystallographischen Chemie. Berlin 1855. — Die neuesten chemischen Forschungen in der krystallographischen Chemie. Leipzig 1857.

Regnault-Strecker's Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. 9. Aufl. bearbeitet von J. Wislicenus. Braunschweig 1877.

Roscoe, H. E., und Schorlemmer, C., Ausführliches Lehrbuch der Chemie. Braunschweig 1877.

Rose, H., Handbuch der analytischen Chemie. 6. Aufl. vollendet von R. Finkener. Leipzig 1871.

Stas, J. S., Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques. Bruxelles 1860. — Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leur rapports mutuels. Bruxelles 1865. Uebersetzt von Aronstein unter dem Titel: Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse von J. S. Stas. Leipzig 1867.

Vogel, W., Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe. Nördlingen 1877.

Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik. 3. Aufl. Leipzig 1874.

Wurtz, Ad., Dictionnaire de chimie pure et appliquée. Paris 1868.

EINLEITUNG.

Die Chemie ist es, in deren Gebiet wir eintreten wollen, eine Wissenschaft, ebenso ausgezeichnet dadurch, dass sie Denen, die sich mit ihr beschäftigen, eine bedeutende Erweiterung ihrer Erkenntniss verschafft, als wichtig wegen des ausserordentlichen Einflusses, den sie auf das materielle Wohl der Menschheit ausübt.

Wann und wo die Wissenschaft entstanden und woher sie den Namen hat, kann mit Sicherheit nicht angegeben werden. Zur Zeit, wo man die Worte Chemie und Alchemie für gleichbedeutend nahm, und auch nehmen konnte, weil beide ziemlich dasselbe bezeichneten, meinte man, sie sei arabischen Ursprungs, und diese Meinung fand darin eine Stütze, dass wir in der That das erste umfassende Werk über Chemie einem Araber, Dschafar oder Geber, der im neunten Jahrhundert lebte, verdanken. Wir wissen jetzt aber, dass Name sowohl als Sache weit früher bekannt waren. Das Wort Chemie (χημευτική) findet sich bereits bei Zosimos von Panopolis, einem griechischen Schriftsteller aus der ersten Hälfte des fünften Jahrhunderts, und durch Suidas, im elften Jahrhundert, und Johann von Antiochien, im siebenten Jahrhundert, erfahren wir, dass der Kaiser Diocletian, im dritten Jahrhundert, der Aegypter Bücher über die Chemie des Goldes und Silbers (περὶ χημίαν χρυσοῦ καὶ ἀργύρου) verbrennen liess. Das älteste bekannte Vorkommen des Wortes Chemie ist bei Julius Firmicus Maternus, einem römischen Schriftsteller, der unter Constantin dem Grossen, zu Ende des dritten und zu Anfang des vierten Jahrhunderts, lebte. Derselbe schrieb eine Astronomie, unter dem Titel Mathesis, worin er auch von dem Einflusse handelt, welchen der Stand des Mondes zu einem Planeten, während der Stunde der Geburt eines Menschen, auf die Neigungen desselben ausübt. Wenn der Mond im Zeichen des Saturn steht, sagt er, wird der Mensch befähigt sein zur *scientia Chemiae* [1]). Da sich hier das Wort Chemie ohne weitere Erläuterung gebraucht findet, so musste zu jener Zeit schon allgemein bekannt sein, was man unter Chemie zu verstehen habe.

[1]) *Si fuerit haec domus Mercurii, dabit Astronomiam; si Veneris, cantilenas et laetitiam; si Martis, opus armorum et instrumentorum; si Jovis, divinum cultum scientiamque in lege; si Saturni, scientiam Chemiae.*

Warscheinlich ist Aegypten die Wiege unserer Wissenschaft, das heisst, wahrscheinlich wurden zuerst in Aegypten chemische Processe nach gewissen Regeln und mit bestimmten Zwecken ausgeführt, und chemische Thatsachen so gesammelt, dass von einer Wissenschaft die Rede sein konnte. Dafür spricht vorzüglich, dass unsere Wissenschaft den Namen führt, welchen die Aegypter ihrem Lande gaben. Nach Plutarch nannten nämlich die Aegypter ihr Land: Chemia, wegen der schwarzen Farbe seines Erdreichs, und auf dieselbe Weise bezeichneten sie das Schwarze im Auge [1]). Die alten Namen Aegyptens in den heiligen Gesängen der Hebräer sind Chemi, Cham oder Chami. Die Inschrift von Rosette hat chmi. Die geheimnissvolle Wissenschaft, welche von der Zersetzung und Umwandlung der Körper handelt, hat hiernach ihren Namen von dem Lande erhalten, in welchem sie entweder zuerst oder doch mit besonderem Eifer betrieben wurde; sie ist die Wissenschaft Aegyptens, des schwarzen Landes.

Einige leiten das Wort Chemie ab von χέω oder χεύω, ich schmelze; Andere von χύμος, Saft, wonach man Chymie, nicht Chemie, schreiben müsste, wie es eine Zeit lang wirklich üblich war. Bei den frühesten Schriftstellern indess findet sich stets Chemie (χημία oder χημεῖα); erst später kommt Chymie (χυμία) vor, und man kann annehmen, dass diese Schreibart durch die verschiedene Aussprache des η sich gebildet hat. Ebenso sind die Worte Alchemie und Alchymie jünger als die Worte Chemie und Chymie, und es lässt sich glauben, dass sie aus diesen durch Vorsetzung des arabischen Artikels entstanden sind. Die Araber erhielten die Wissenschaft von den Alexandrinern und verbreiteten sie in Europa [2]).

In der Geschichte der Chemie stossen wir auf eine Eigenthümlichkeit, die wir in der Geschichte anderer Wissenschaften nicht finden. Es zeigt sich nämlich, dass der Zweck der Chemie zu verschiedenen Zeiten als ein ganz verschiedener aufgefasst wurde, oder, wenn man will, dass ein und derselbe Name sehr verschiedenartigen Bestrebungen beigelegt wurde. Der Heilkunde beständiges Ziel ist Heilung der Krankheiten gewesen; der Pflanzenkunde, der Botanik, hat nie ein anderer Zweck vorgeschwebt, als der, Pflanzen kennen zu lernen und sie zu ordnen. Anders ist es mit der Chemie. Zu einer Zeit verstand man unter Chemie die Kunst, Gold zu machen; zu einer anderen Zeit wurde es als eigentliche Aufgabe der Chemie angesehen, Krankheiten zu erklären und zu heilen; zur Erkenntniss ihres richtigen Zweckes ist die Chemie erst spät gekommen. Der Umstand, dass das, was wir jetzt als das Ziel der Chemie ansehen, früher, als die Chemie noch Goldmacherkunst war, oder als sie nur zu medicinischen Zwecken diente, das Hülfsmittel zur Erreichung dieser Zwecke abgab, vermittelt, wie der Name Chemie so verschiedenartigen Richtungen beigelegt werden konnte.

Dies führte zu der Frage: Wo ist der wahre Zweck der Chemie? Womit beschäftigt sich die Chemie? Welche Aufgabe hat die Wissenschaft

1) *De Iside et Osiride:* ἔτι τήν Αἴγυπτον ἐν τοῖς μάλιστα μελάγγειον οὖσαν, ὥσπερ τὸ μέλαν τοῦ ὀφθαλμοῦ, χημία καλοῦσι. *Praetera Aegyptum quae vel maxime nigram habet terram, tanquam nigram oculi partem, chemia vocant.*

2) Kopp, Geschichte d. Chem. 2, 4 u. f. und Neues Handwörterb. d. Chem. Artikel: Chemie.

zu lösen? Dem in die Wissenschaft Eintretenden die Aufgabe der Chemie mit wenigen Worten deutlich zu machen, ist nicht möglich, weil man genöthigt ist, Worte zu gebrauchen, mit denen man erst dann den richtigen Begriff verbinden lernt, wenn man sich schon längere Zeit mit der Wissenschaft beschäftigt hat. Wenn der Botaniker sagt, die Botanik ist die Wissenschaft von den Pflanzen, so wird diese Definition seiner Wissenschaft von Jedermann verstanden. Wäre es dem Chemiker eben so leicht, die Aufgabe seiner Wissenschaft so richtig und allgemein verständlich in wenigen Worten auszudrücken, so würde man nicht die Lehrbücher der Chemie mit so ungemein verschiedenen Definitionen eröffnet sehen.

Was sich nun nicht durch wenige Worte erreichen lässt, kann aber durch Betrachtungen mannigfacher Art erreicht werden. So gelingt es sehr gut, die Aufgabe der Chemie verständlich zu machen, wenn man erläutert, wodurch sich ihre Aufgabe von der Aufgabe der verwandten Wissenschaften unterscheidet, wenn man die Stelle nachweist, welche die Chemie in der Reihe der verwandten Wissenschaften einnimmt.

Die Chemie gehört zu den Naturwissenschaften, zu den Wissenschaften, welche sich mit den sinnlich wahrnehmbaren Dingen beschäftigen. Beim Eintritt in das Gebiet der Natur macht sich zunächst das Bedürfniss fühlbar, an den Naturgegenständen unterscheidende Kennzeichen aufzufinden, und sie dann zu ordnen, zu classificiren, um eine Uebersicht zu ermöglichen. Diese Aufgaben hat die Naturbeschreibung zu erfüllen; sie zerfällt in drei natürliche Zweige, die Mineralienkunde, die Pflanzenkunde und die Thierkunde (Mineralogie, Botanik und Zoologie). Die Botanik z. B. bringt die Pflanzen, nach Kennzeichen, welche Reihen von Pflanzen gemeinschaftlich sind, in Classen, Familien, Gruppen u. s. w. und gibt endlich für jede einzelne Pflanze die charakteristischen Kennzeichen an.

Bei weiterem Umschauen in der Natur nehmen wir Erscheinungen wahr, die ihren Grund in Veränderungen haben, welche die Naturgegenstände, die Körper überhaupt, erleiden. Wir sehen z. B., dass das Wasser bei Winterkälte gefriert, sich in Eis verwandelt; wir sehen, dass das Quecksilber im Thermometer steigt und fällt, wir bemerken, dass Mineralien verwittern, die Ueberreste der Vegetation verwesen, dass das Eisen rostet.

Fassen wir die Erscheinungen, welche auf Veränderungen der Körper beruhen, näher ins Auge, so zeigt sich, dass sie zweifach verschiedener Art sind. Die Veränderungen sind entweder nur Veränderungen des Orts, der Eigenschaften, des Zustandes der Körper; die Substanz der Körper bleibt unverändert, — oder aber die Veränderungen sind tiefer eingreifende, sind materielle Veränderungen, die Substanz der Körper wird dabei verändert, die Körper bleiben nicht was sie waren. — Wenn das Quecksilber im Thermometer steigt und fällt, bleibt es immer Quecksilber, ändert es nur sein Volumen; wenn das Wasser gefriert, ändert es nur seinen Aggregatzustand; das Eis ist starres Wasser, es gibt beim Aufthauen wiederum flüssiges Wasser. Aber das Verwittern der Mineralien, das Verwesen von Pflanzenstoffen, das Rosten des Eisens, sind viel weiter gehende Veränderungen, sind Veränderungen, bei denen aus den Mineralien, den Pflanzenstoffen, dem Eisen ganz neue Körper entstehen.

Zwei Wissenschaften machen nun die Veränderungen der Körper zum Gegenstande ihrer Betrachtungen. Mit den Veränderungen, welche sich auf Veränderungen des Orts, des Zustandes, gewisser Eigenschaften der

Körper beschränken, bei denen aber die Substanz der Körper unverändert bleibt, beschäftigt sich die **Physik**; mit den tiefer eingreifenden, den materiellen Veränderungen, welche gleichsam in einer Umwandlung der Substanz der Körper bestehen, hat es die **Chemie** zu thun.

Die Chemie lässt sich daher definiren als die **Wissenschaft, welche sich mit den Erscheinungen befasst, die auf materiellen Veränderungen der Körper beruhen, mit den Erscheinungen, bei denen die Substanz der Körper eine Veränderung erleidet.**

Der bekannte gelbe Körper, welcher den Namen Schwefel führt, findet sich in der Natur. Der natürliche Schwefel gehört zu den Mineralien; die Mineralogie beschreibt die Art und Weise des Vorkommens, die Gestalt, die Farbe desselben, überhaupt die unterscheidenden, charakteristischen äusseren Merkmale, und weist ihm den Platz in dem mineralogischen Systeme an. — Wird der Schwefel gerieben, so erlangt er eine Eigenschaft, die er vorher nicht besass, er erhält die Eigenschaft, manche leichte Körper anzuziehen; er hat also eine Veränderung erfahren, er ist, wie man sagt, elektrisch geworden. Aber bei dieser Veränderung der Eigenschaften ist die Substanz des Schwefels doch unverändert geblieben und der Schwefel hat, indem er elektrisch wurde, weder an Gewicht zugenommen, noch abgenommen. Die Physik hat die Ursache dieser Veränderungen und deren Wirkungen zu studiren. — Wenn man den Schwefel in einem Porzellanschälchen erhitzt, so schmilzt er, das heisst, so wird er flüssig; er bleibt aber dabei unverändert Schwefel, nimmt nicht zu am Gewicht, nicht ab, er ändert nur seinen Zustand. Auch mit den Ursachen dieser Veränderungen und deren Folgen im Allgemeinen hat sich also die Physik zu befassen. — Erhitzt man aber den geschmolzenen Schwefel stärker, so fängt er an zu brennen, und er verschwindet aus dem Schälchen, denn das Schälchen ist nach beendeter Verbrennung leer [1]). Hierbei erleidet die Substanz des Schwefels selbst eine Veränderung, es entsteht aus dem Schwefel ein ganz anderer Körper, welcher den bekannten erstickenden Geruch besitzt, den man den Geruch nach brennendem Schwefel nennt. Weil dieser neue Körper luftförmig ist, also in die Luft entweicht, so entzieht er sich der gewöhnlichen Wahrnehmung, er kann aber in geeigneten Vorrichtungen recht wohl aufgesammelt und zur Wahrnehmung gebracht werden, und dann zeigt sich, dass sein Gewicht mehr beträgt als das des Schwefels. Die Veränderung nun, welche der Schwefel bei dem Verbrennen erleidet, hat die Chemie zu erläutern.

Wenn man einen Eisenstab mit einem Magneten in Verbindung setzt, so wird der Eisenstab selbst zum Magneten, das heisst, so erlangt derselbe die Eigenschaft, Eisen anzuziehen. Entfernt man den Magneten, so verschwindet diese Eigenschaft wieder und es zeigt sich der Stab völlig unverändert. Also gehört die Erscheinung des Magnetischwerdens des Eisens in das Gebiet der Physik. — Wenn ein Eisenstab im glühenden Zustande gehämmert wird, so springt bekanntlich von der Oberfläche desselben der Eisenhammerschlag ab. Dieser Eisenhammerschlag ist ein neuer, aus dem Eisen entstandener und in seinen Eigenschaften von dem Eisen ganz verschiedener Körper. Die Chemie hat die Entstehung des Eisenhammer-

[1]) Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass das Gesagte bei Vorträgen durch Versuche zu erläutern ist.

schlags zu erklären. — Aus Steinkohlen wird in den Gasanstalten Leuchtgas hergestellt, die Chemie hat den Vorgang dabei zu erläutern. Aus dem Steinkohlentheere, den man bei der Gewinnung des Leuchtgases als Nebenproduct erhält, kann man die prächtigsten Farben bereiten; die Chemie befasst sich mit der Bereitung derselben.

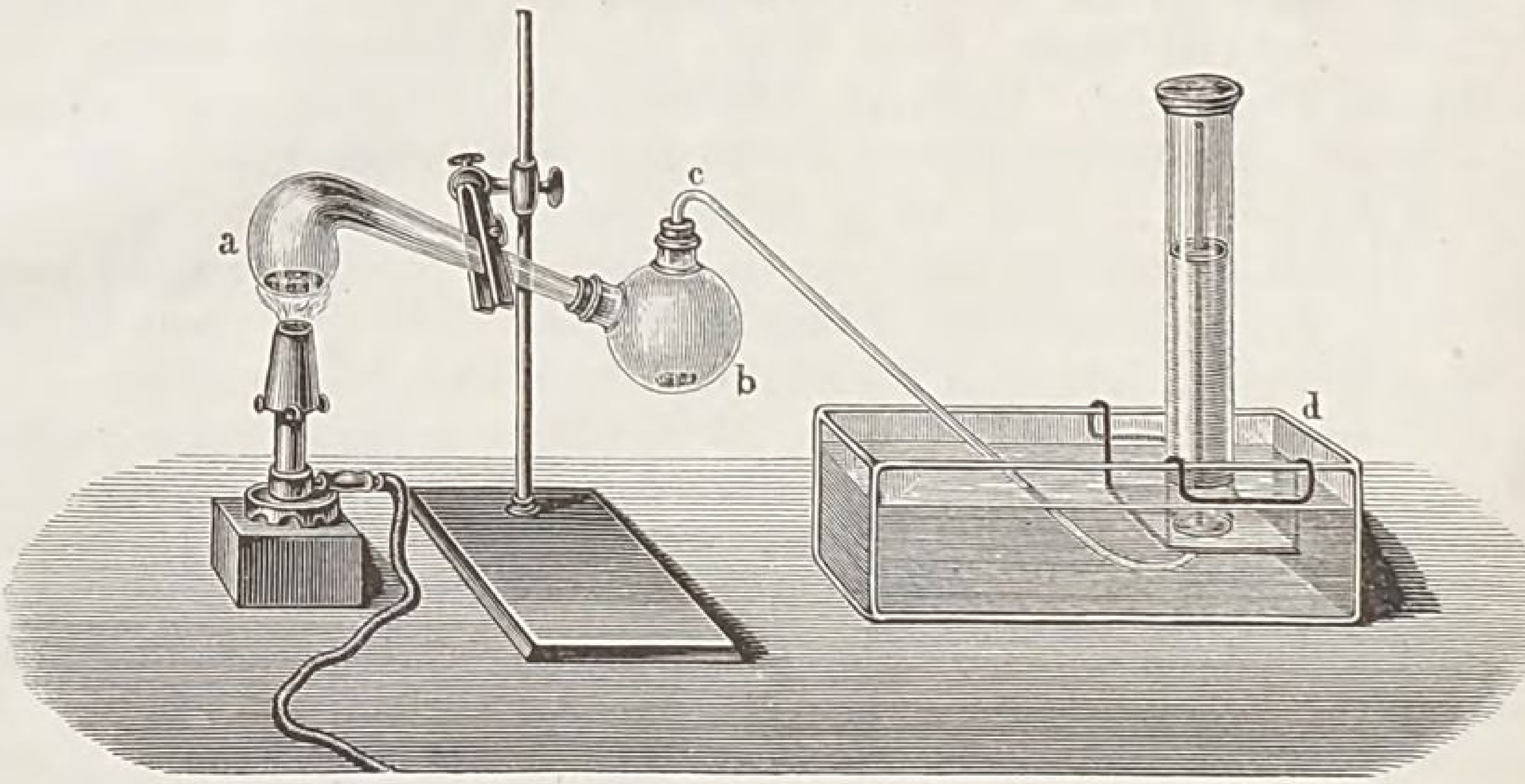
Nicht minder lässt sich durch folgende Betrachtungen die Aufgabe der Chemie verdeutlichen. Dem in die Natur Eintretenden drängt sich sogleich die Frage auf: Wodurch ist die Verschiedenheit der zahllosen Körper bedingt? Woraus besteht die so ausserordentlich grosse Mannigfaltigkeit der Dinge? Was ist z. B. der Schwefel, was ist das Eisen? Was ist der Eisenhammerschlag, was der Eisenrost? die beide nicht mehr Eisen sind; auf welche Weise bilden sich diese Substanzen aus Eisen? Wie ist es möglich, aus dem Steinkohlentheere so prächtige Farben zu erhalten? — Jedermann weiss, dass der Chemiker solche Fragen zu beantworten habe, denn keine Fragen werden häufiger an ihn gerichtet, als die: was ist Dies? was ist Das? woraus besteht Dies? woraus besteht Das?

Die älteren Ansichten über die Natur der Dinge waren auf ganz andere Voraussetzungen basirt wie die, von denen wir ausgehen, so dass sie uns mitunter sonderbar, ja ungereimt erscheinen. In den frühesten Zeiten sprach man bekanntlich von Feuer, Wasser, Luft und Erde als den Elementen, den Grundstoffen aller Dinge. Man verstand dabei unter Elementen nicht materielle Bestandtheile, sondern Träger der allgemeinen Qualitäten aller Dinge. Das Feuer repräsentirte die Qualitäten heiss und trocken, Wasser kalt und feucht, Luft feucht und heiss und Erde kalt und trocken. Später, zu den Zeiten der Alchemie, trat eine sehr unklare Vereinigung des Begriffs Element als materieller Bestandtheil und Träger der Qualität ein. Ein öliges Wesen, eine brennbare Erde sollten in manchen Körpern vorkommen; was aber dieses ölige Wesen, diese brennbare Erde waren, konnte man nicht sagen. Man redete auch von einer Veredelung, Verwandlung der Dinge, nahm z. B. Silber für veredeltes Quecksilber, Gold für veredeltes Silber; worin aber die Veredelung bestand, blieb unerklärt.

Einzig und allein auf Thatsachen gestützt, frei von jeder Hypothese, nehmen wir jetzt an, dass die unendliche Mannigfaltigkeit der Körper durch das Zusammentreten, durch die chemische Vereinigung, wie wir sagen, gewisser wägbarer Stoffe entstanden sei und noch entstehe. Aus der Mehrzahl der Körper lassen sich nämlich, auch wenn dieselben keine Gemenge sind, durch die Hülfsmittel der Chemie andere, meistens mit ganz verschiedenen Eigenschaften begabte Körper abscheiden. Dergleichen zerlegbare Körper nennt man zusammengesetzte Körper, und die daraus abgeschiedenen Körper heissen Bestandtheile. Manche Körper aber lassen sich nicht zerlegen, es können aus ihnen keine Bestandtheile abgeschieden werden, sie sind also nicht zusammengesetzte, sondern einfache Körper. Auf solche einfache Körper stösst man schliesslich stets bei der Zerlegung der zusammengesetzten Körper; die zusammengesetzten Körper sind Verbindungen von nicht weiter zerlegbaren Körpern, welche man deshalb Grundstoffe, Radicale oder chemische Elemente nennt.

Durch Beispiele lässt sich das Gesagte leicht verdeutlichen. Erhitzt man, wie es Fig. 1 zeigt, eine kleine Menge von dem rothen Körper, welcher die Namen rother Präcipitat oder rothes Quecksilberoxyd führt, in dem kleinen Glasgefässe, das der Chemiker eine Retorte nennt, über der Spirituslampe oder dem Bunsen'schen Brenner, so fliessen nach einiger

Fig. 1.



Zeit aus dem Halse des Glasgefässes Tropfen von Quecksilber in die mit der Retorte verbundene Vorlage. Der rothe Körper ist, wie sein Aeusseres zeigt, nicht Quecksilber, durch Erhitzen wird aber daraus Quecksilber gewonnen, das ist, daraus abgeschieden; der rothe Körper ist ein zusammengesetzter Körper, er enthält das bekannte Metall Quecksilber und ausserdem einen anderen gasförmigen Körper, der in dem mit der Vorlage verbundenen Cylinder aufgefangen werden kann und dadurch charakterisirt ist, dass ein glimmender Span sich in ihm entzündet. — Aus dem Quecksilber aber lassen sich keine Bestandtheile abscheiden; es widersteht allen Bemühungen, es in Bestandtheile zu zerlegen; wir halten es daher für einen einfachen Stoff, für ein Element, und so sind, beiläufig bemerkt und wie allgemein bekannt, alle Metalle einfache Stoffe, Elemente. Früher hielt man die Metalle nicht für Elemente; daher das Streben, Silber und Gold zu machen.

Erhitzt man ein kleines Stück von einem in der Natur häufig vorkommenden Minerale, welches Eisenkies oder Schwefelkies genannt wird, in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre über der Spirituslampe oder dem Bunsen'schen Brenner hinreichend stark, so setzt sich in der Röhre Schwefel an, der leicht an seiner gelben Farbe als solcher zu erkennen ist[1]). Das Mineral enthält also Schwefel als einen Bestandtheil, denn es kann Schwefel daraus abgeschieden werden. Der Schwefel aber ist wiederum ein Element, weil er nicht weiter zerlegt werden kann.

Die unter dem Namen Zinnober allgemein bekannte rothe Farbesubstanz ist ein zusammengesetzter Körper. Seine Bestandtheile sind Quecksilber und Schwefel, die sich daraus abscheiden oder darin nachweisen lassen; und er wird auch in der That aus diesen beiden Substanzen dar-

[1]) Noch besser würde sich Schwefelgold zu diesem Versuche eignen.

gestellt, das heisst, zusammengesetzt. Der Zinnober ist eine chemische Verbindung von Quecksilber und Schwefel.

Nach diesen Betrachtungen ist eine Definition unserer Wissenschaft verständlich, die man häufig gebraucht findet, nämlich die: die Chemie ist die Wissenschaft von den Elementen und den Verbindungen, welche dieselben geben können.

Die Aufgabe der Chemie stellt sich dann als eine doppelte heraus. Die Chemie hat zuvörderst die Aufgabe, die Bestandtheile der Körper zu ermitteln, die Körper in ihre Bestandtheile zu scheiden, weshalb sie schon früh Scheidekunst genannt wurde, — sie stellt sich aber auch die Aufgabe, die Körper aus ihren Bestandtheilen zusammenzusetzen, Verbindungen hervorzubringen. Deshalb sagt Kopp sehr treffend: die Chemie ist die Lehre von der Zusammensetzung der Körper, sie lehrt, wie die Körper zusammengesetzt sind und wie sie zusammengesetzt werden.

Wir kennen in diesem Augenblicke 60 und einige Stoffe, an denen jeder Versuch, Bestandtheile daraus abzuscheiden, bislang gescheitert ist, die wir deshalb, wie gesagt, als einfache Stoffe, Grundstoffe, Radicale, Elemente betrachten. Wollen wir recht vorsichtig sein, so nennen wir sie unzerlegte Stoffe, was die Möglichkeit nicht ausschliesst, dass sie später zerlegt werden. Bei der Aufführung ihrer Namen in dem Folgenden ist Rücksicht genommen auf ihre Eintheilung, von welcher sogleich die Rede sein wird [1].

I. Nichtmetalle.

1. Wasserstoff.	10. Stickstoff.
2. Chlor.	11. Phosphor.
3. Brom.	12. Arsen.
4. Jod.	13. Antimon.
5. Fluor.	14. Wismuth.
6. Sauerstoff.	15. Bor.
7. Schwefel.	
8. Selen.	16. Silicium.
9. Tellur.	17. Kohlenstoff.

II. Metalle.

18. Kalium.	24. Strontium.
19. Rubidium.	25. Baryum.
20. Cäsium.	
21. Natrium.	26. Beryllium.
22. Lithium.	27. Magnesium.
	28. Zink.
23. Calcium.	29. Cadmium.

[1]) In dem Vortrage sind hier möglichst viele der Elemente aufzustellen; namentlich auch Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, in Glascylindern.

30. Quecksilber.	47. Nickel.
	48. Chrom.
31. Blei.	49. Molybdän.
32. Thallium.	50. Wolfram.
33. Kupfer.	51. Uran.
34. Silber.	
35. Gold.	52. Zinn.
	53. Titan.
36. Yttrium.	54. Zirkonium.
37. Lanthan.	55. Thorium.
38. Cer.	
39. Didym [1]).	56. Vanadin.
40. Erbium.	57. Tantal.
	58. Niob.
41. Aluminium.	
42. Gallium.	59. Platin.
43. Indium.	60. Ruthenium.
	61. Rhodium.
44. Mangan.	62. Palladium.
45. Eisen.	63. Iridium.
46. Kobalt.	64. Osmium [2]).

Greift man aus der unendlichen Mannigfaltigkeit der Körper einen beliebigen Körper heraus, er ist eine Verbindung von zweien oder mehreren dieser Elemente, wenn er nicht selbst eins von diesen Elementen ist, oder er enthält Verbindungen dieser Elemente als Gemengtheile.

Wie man sieht, befinden sich unter den Elementen sehr bekannte Körper, z. B. Schwefel, Eisen, Kupfer, Blei u. s. w., aber die grössere Menge derselben ist dem Nichtchemiker nicht einmal dem Namen nach bekannt. In Rücksicht auf die wirklich zahllose Menge von Körpern, welche die Natur bietet, oder welche wir durch die chemische Kunst darstellen können, erscheint die Zahl der Elemente nicht sehr gross. Die Zahl vergrössert sich noch immer entsprechend den durch die Fortschritte der Wissenschaft aufgefundenen neuen und besseren Untersuchungsmethoden. So sind z. B. seit der Einführung der Spectralanalyse in die Chemie fünf neue Elemente (Cäsium, Rubidium, Thallium, Indium und Gallium) entdeckt worden. Ob einst eine Verminderung der Zahl der Elemente in Folge davon eintreten wird, dass sich manche derselben als Verbindungen von anderen bekannten oder vielleicht auch unbekannten Elementen erweisen, ist durchaus nicht unmöglich und durch die neuesten Untersuchungen Lockyer's sogar wahrscheinlich.

Auch im Weltenraume, auf der Sonne und vielen Fixsternen sind vermittelst der Spectralanalyse eine Reihe dieser Elemente nachgewiesen; in der Atmosphäre unseres Planeten finden sich constant nur vier: Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, und in der See finden sich etwa 30 derselben. Die Hauptmasse der Erdkruste besteht aus eruptiven und gra-

[1]) Nach Delafontaine ein Gemenge von mindestens zwei Elementen.

[2]) Die Existenz der Elemente Norium, Terbium, Ilmenium, Dianium, Jargonium, Wasium, Mosandrum (wahrscheinlich identisch mit Terbium), Philippium, Decipium ist zweifelhaft.

nitischen Gesteinen, die nach Bunsen's Analysen 8 Elemente enthalten und zwar in 100 Theilen:

Sauerstoff	44·0	bis	48·7
Silicium	22·8	bis	36·2
Aluminium	9·9	bis	6·1
Eisen	9·9	bis	2·4
Calcium	6·6	bis	0·9
Magnesium	2·7	bis	0·1
Natrium	2·4	bis	2·5
Kalium	1·7	bis	3·1

Die übrigen Elemente kommen in sehr viel geringerer Menge vor, wenn auch locale Anhäufungen stattfinden können.

Eine sehr merkwürdige Eigenschaft der Elemente ist, dass einige derselben in ganz verschiedenen Zuständen existiren können. So existirt der Phosphor in einer Modification, in welcher er sich schon nach kurzer Zeit an der Luft von selbst entzündet und ein heftiges Gift ist, während er in der anderen erst durch Erhitzen auf 250⁰ zur Entzündung gebracht werden kann und nicht giftig ist. Trotz dieser so verschiedenen Eigenschaften sind beide Modificationen doch dieselbe Substanz und geben mit Chlor, Sauerstoff etc. dieselben Verbindungen. Ebenso sind Diamant, Graphit und gewöhnliche Kohle nur verschiedene Modificationen des Elements Kohlenstoff. Man bezeichnet diese Erscheinung mit dem Namen Allotropie (ἄλλος, andere, τρόπος, Art oder Weise) und sagt, der Phosphor existirt in zwei, der Kohlenstoff in drei allotropen Modificationen.

Die Eintheilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle ist allgemein üblich und gewährt bei dem Studium der Chemie manchen Nutzen, aber streng wissenschaftlich begründen lässt sie sich nicht. Im Allgemeinen leiten die Metalle, im dichten, compacten Zustande, die elektrischen Erscheinungen mit kaum messbarer Geschwindigkeit fort (elektrische Telegraphen), sie sind gute Leiter der Elektricität, wie wir sagen. Die Metalle lassen auch die Wärme rasch durch sich hindurchgehen, sie sind gute Leiter für die Wärme. Die nichtmetallischen Elemente leiten die Elektricität nicht, sie sind Isolatoren, und sind schlechte Leiter für die Wärme.

Man sieht aus der oben mitgetheilten tabellarischen Uebersicht der Elemente, dass die Zahl der Metalle weit grösser ist, als die Zahl der Nichtmetalle; von den 64 Elementen haben nur 17 ihren Platz in der Classe der Nichtmetalle erhalten. Vier der nichtmetallischen Elemente sind luftförmig, gasförmig, nämlich Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Chlor, eins ist flüssig, das Brom, die übrigen sind starre Körper. Das Fluor kennt man im freien Zustande noch nicht, es ist wahrscheinlich gasförmig. Die Metalle sind starr, mit alleiniger Ausnahme des Quecksilbers [1]).

[1]) Es ist hier mittelst eines auf einen hakenförmigen Draht gesteckten brennenden Wachsstockes zu zeigen, dass die drei Cylinder mit Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, wirklich drei verschiedene Luftarten enthalten, nicht gewöhnliche, atmosphärische Luft.

Eine strenge Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen lässt sich nicht ziehen; es finden allmälige Uebergänge statt, so dass in einigen Fällen nicht zu unterscheiden ist, ob ein Element mit grösserem Rechte zu den Metallen oder Nichtmetallen zu zählen sei, besonders wenn man zugleich den chemischen Charakter, die chemische Aehnlichkeit oder Verschiedenheit der Elemente ins Auge fasst. Deshalb sind auch die Chemiker nicht alle einig darüber, welche Elemente in die Classe der Nichtmetalle, welche in die Classe der Metalle gehören.

Arsen, Antimon und Wismuth, welche nach ihrem chemischen Verhalten den Nichtmetallen zugerechnet werden müssen, haben ihren physikalischen Eigenschaften nach so viel Aehnlichkeit mit den Metallen, dass sie früher stets und auch jetzt noch mitunter diesen zugerechnet werden. Ebenso steht das Zinn, das fast allgemein zu den Metallen gerechnet wird, in seinem chemischen Verhalten den Nichtmetallen Kohlenstoff und Silicium näher als irgend einem Metall.

Früher theilte man wohl die Nichtmetalle in zwei Gruppen: die Oxygenoide und Metalloide. Die Oxygenoide (Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Chlor, Brom, Jod, Fluor) bilden dann entschiedene Gegensätze der Metalle, während die Metalloide (Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth, Bor, Kohlenstoff, Silicium) sich den Metallen nähern, wie es der Name ausdrückt. Auch jetzt ist diese Eintheilung durchaus zulässig, vielfach werden aber alle Nichtmetalle als Metalloide bezeichnet.

Es ist nun Jedem leicht gesagt, dass aus der chemischen Vereinigung der Elemente die Mannigfaltigkeit der zusammengesetzten Körper entstanden sei und noch entstehe; es ist Jedem leicht gesagt, dass Zinnober aus Quecksilber und Schwefel, Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff, Zucker aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehe und es ist dies auch eben so leicht nachgesprochen, aber eine richtige Vorstellung von dem Wesen der chemischen Vereinigung, die Ueberzeugung, dass in dem Zinnober wirklich Quecksilber und Schwefel vorhanden seien, dass das Wasser wirklich die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff enthalte u. s. w., erlangt der in unsere Wissenschaft Eingeführte erst durch längere Beschäftigung mit derselben. Dies ist der schwierige Punkt in der Chemie, nicht früher versteht man wirklich Chemie, nicht früher ist man Chemiker, als bis man voller Ueberzeugung ausspricht, der Zinnober besteht aus Quecksilber und Schwefel, der Zucker aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff u. s. w.

Man glaube nicht, dass die chemische Vereinigung gleich sei mit einer mechanischen Mischung. Mengt man $3^1/_2$ Thle. Eisenfeilspäne und 2 Thle. Schwefelpulver in einer Reibschale, so hat man die beiden Elemente, Eisen und Schwefel, in dem Verhältnisse zusammengebracht, in welchem sie sich chemisch mit einander verbinden können; indess das Gemenge ist darum noch nicht eine chemische Verbindung. Schüttet man aber das Gemenge in einen kleinen Glaskolben, und erhitzt man es in diesem über der Spirituslampe oder Gaslampe, so fängt es, bei nicht sehr erhöhter Temperatur, an einer Stelle zu glühen an, und die Feuererscheinung durchzieht hierauf die ganze Masse, die ganze Masse kommt ins lebhafteste Glühen. Dann ist die chemische Vereinigung des Eisens und Schwefels erfolgt; aus dem Gemenge von Eisen und Schwefel ist die chemische Verbindung von Eisen und Schwefel entstanden.

Wodurch unterscheidet sich nun die chemische Verbindung der beiden Körper von dem Gemische? In dem Gemische aus Eisenfeilspänen und Schwefel sieht man, entweder schon mit blossen Augen oder doch unter dem Mikroskope die Theilchen des gelben Schwefels neben den Theilchen des grauen Eisens liegen, und es ist nicht schwierig, eine Sonderung derselben zu bewerkstelligen. Der Magnet zieht bekanntlich das Eisen an, nicht den Schwefel; man kann daher durch den Magneten die Eisentheilchen aus dem Gemenge ausziehen, so dass der Schwefel zurückbleibt. — Rührt man das Gemenge in Wasser, so setzen sich die Eisentheilchen, weil sie schwerer, eher ab, als die Schwefeltheilchen, und die oberste Schicht der Ablagerung ist daher gelber Schwefel. — Es gibt Auflösungsmittel, welche auflösend auf das Eisen und nicht auf den Schwefel wirken, und wieder andere, welche auflösend auf den Schwefel, nicht auf das Eisen wirken; durch diese kann man entweder das Eisen oder den Schwefel aus dem Gemenge entfernen. Uebergiesst man z. B. das Gemenge mit Salzsäure, so löst sich allmälig das Eisen vollständig auf und das Schwefelpulver bleibt ungelöst mit allen seinen Eigenschaften zurück.

Man sieht, Eisen und Schwefel haben in dem Gemenge ihre Eigenschaften behalten. Das Eisen wird in dem Gemenge von dem Magneten angezogen, wie es für sich von dem Magneten angezogen wird; der Schwefel wird nicht angezogen, weil der Magnet überhaupt nicht anziehend auf Schwefel wirkt. Salzsäure löst das Eisen aus dem Gemenge auf, wie sie das Eisen auflöst, wenn es nicht mit Schwefel gemengt ist; Salzsäure löst Schwefel nicht auf, sie löst ihn auch aus dem Gemenge mit Eisen nicht auf.

Ganz anders verhält es sich mit der aus dem Gemenge von Eisen und Schwefel durch Erhitzen entstandenen chemischen Verbindung des Eisens und Schwefels. Auch nicht mit dem stärksten Mikroskope lassen sich darin die Theilchen des Schwefels oder die Theilchen des Eisens erkennen; die Masse erscheint völlig gleichartig. Der Magnet zieht aus der gepulverten Masse nicht das Eisen aus; die Salzsäure löst nicht allein das Eisen auf, sondern löst die ganze Substanz, unter Verbreitung des Geruchs nach faulen Eiern, und wenn man das Pulver in Wasser rührt, so sinkt es unverändert, als Ganzes, zu Boden. Durch die chemische Vereinigung von Eisen und Schwefel ist also ein neuer, in seinen Eigenschaften von dem Eisen und von dem Schwefel völlig abweichender Körper entstanden.

So ist es in allen Fällen; mengt man Körper mit einander, so bleiben die Eigenschaften der Körper in dem Gemenge erhalten, während bei der chemischen Vereinigung die Eigenschaften der Körper verloren gehen, neue mit ganz anderen Eigenschaften begabte Körper entstehen. Dies ist sehr charakteristisch für die chemische Verbindung, und dadurch eben unterscheidet sie sich wesentlich von der mechanischen Mengung oder Mischung.

Das Schiesspulver besteht bekanntlich aus Salpeter, Schwefel und Kohle; es ist keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge der drei Körper. Wasser löst daraus den Salpeter auf, lässt ein Gemenge von Schwefel und Kohle ungelöst, aus welchem durch andere Lösungsmittel der Schwefel aufgelöst werden kann, so dass die Kohle zurückbleibt. — Der Zinnober aber ist, wie oben gesagt, eine chemische Verbindung von Quecksilber und Schwefel. Aus dem flüssigen, silberweissen, metallischen Quecksilber und dem gelben brennbaren Schwefel entsteht also durch chemische Vereinigung ein Körper, der nicht die mindeste Aehnlichkeit, weder mit

Quecksilber noch mit Schwefel hat. — Aus dem silberweissen Metalle Natrium und dem luftförmigen Elemente Chlor, das auf die Athmungsorgane so heftig wirkt, resultirt durch chemische Vereinigung das Kochsalz.

Die Veränderungen, welche die Körper bei der chemischen Vereinigung erleiden, sind so bedeutend, dass selbst der Chemiker aus den Eigenschaften einer Verbindung keinen sicheren Schluss ziehen kann auf die Bestandtheile. Niemand vermag es, dem Zinnober anzusehen, dass Quecksilber und Schwefel seine Bestandtheile sind. Aus luftförmigen Körpern entstehen bei der chemischen Vereinigung oft flüssige oder starre Körper; aus löslichen, unlösliche; aus gefärbten, ungefärbte; aus Körpern, welche auf den Organismus der Menschen heftig wirken, können Körper gebildet werden, welche keine Wirkung auf den Organismus haben u. s. w.

Das wichtigste Merkmal aber, wodurch sich die chemische Verbindung von dem mechanischen Gemenge unterscheidet, ist das bestimmte, unabänderliche Gewichtsverhältniss der Bestandtheile, welches sich in der chemischen Verbindung zeigt. — Quecksilber und Schwefel können in einer Reibschale in sehr verschiedenem Verhältnisse verrieben werden, aber zu Zinnober vereinigen sie sich nur in dem Verhältnisse von $6^1/_4$ Thln. Quecksilber und 1 Thl. Schwefel. Eisenfeilspäne und Schwefelpulver lassen sich in allen Verhältnissen mit einander mischen, aber Eisen und Schwefel lassen sich nicht in allen Verhältnissen mit einander chemisch verbinden.

Was später ausführlicher besprochen werden wird, mag deshalb schon hier angedeutet werden: die Elemente verbinden sich chemisch nicht in jedem Verhältnisse mit einander.

Es liegt nahe, zu glauben, dass sich die Elemente in grosser Anzahl zu chemischen Verbindungen vereinigen, dass z. B. sechs, acht, zwölf Elemente zu einer Verbindung zusammentreten. Dem ist aber nicht so; die Zusammensetzung der Körper ist gewöhnlich viel einfacher, als es sich der Nichteingeweihte vorstellt. Meistens bestehen Verbindungen nur aus zwei, drei oder vier Elementen, und wenn in Körpern mehr Elemente angetroffen werden, so sind die Körper entweder Gemenge von Verbindungen, oder es erklärt sich das Vorkommen mehrerer Elemente auf andere Weise.

Die einfachsten chemischen Verbindungen, welche sich denken lassen, sind natürlich die Verbindungen von zweien der Elemente. Fasst man diese Verbindungen ins Auge, so zeigt sich, dass ein Element nicht mit jedem der übrigen Elemente Verbindungen bildet, welche gleich entschieden den Charakter wirklicher chemischer Verbindungen an sich tragen. Das aus Chlor und dem Metalle Natrium bestehende Kochsalz ist unzweifelhaft eine chemische Verbindung der beiden Elemente, wie der aus Schwefel und Quecksilber bestehende Zinnober eine solche ist; aber unsere Silbermünzen, welche bekanntlich nicht aus reinem Silber bestehen, sondern aus Silber und Kupfer, haben den Charakter einer chemischen Verbindung nicht, erscheinen als Gemenge von Silber und Kupfer. Der Metallglanz, die Hämmerbarkeit, die Schmelzbarkeit, das Leitungsvermögen für Elecktricität, durch welche Silber und Kupfer ausgezeichnet sind, finden sich in den Münzen unverändert wieder, während Kochsalz und Zinnober nichts von den Eigenschaften der Elemente haben, aus denen sie bestehen.

So stellt sich nun ganz allgemein heraus, dass wohl ausgesprochene chemische Verbindungen nur solche Elemente mit einander eingehen, welche in ihren Eigenschaften sehr von einander abweichen, während diejenigen

Elemente, welche einander sehr gleichen, Verbindungen mit einander bilden, die oft so sehr das Charakteristische von Gemengen haben, dass man sie in der That für Gemenge halten kann oder halten muss, und es zeigt sich, dass, je grösser die Verschiedenheit zweier Elemente, desto grösser ihre Neigung, chemische Verbindungen mit einander einzugehen, je grösser die Aehnlichkeit, desto geringer diese Neigung.

Was veranlasst nun die Elemente, sich chemisch mit einander zu verbinden? Für die Ursache der chemischen Vereinigung halten wir eine den Elementen innewohnende besondere Kraft, die chemische Anziehungskraft oder das chemische Vereinigungsstreben. Die chemische Vereinigung ist die Aeusserung, die Wirkung dieser Kraft. Die älteren Chemiker nannten diese Kraft chemische Verwandtschaft, chemische Affinität; sie sagten, die Körper vereinigen sich, wenn sie Verwandtschaft zu einander haben. Dieser auch jetzt noch viel gebrauchte Ausdruck ist deshalb nicht glücklich gewählt, weil mit demselben der Begriff von Aehnlichkeit verknüpft ist, und doch, wie vorhin gesagt, sich vorzugsweise diejenigen Körper mit einander vereinigen, welche die geringste Aehnlichkeit mit einander haben, welche Gegensätze zu einander darstellen.

Die chemische Anziehungskraft unterscheidet sich von anderen anziehenden Kräften, dass sie nicht in die Entfernung wirkt. Die mechanische Anziehungskraft äussert ihre Wirkung auf die weitesten Entfernungen hin; der in die Höhe geworfene Stein fällt, weil er von der Erde angezogen wird. Auch die Anziehungskraft des Magneten wirkt in die Entfernung; der Magnet zieht das Eisen aus der Entfernung an. Um aber Körper, welche sich mit einander verbinden können, welche, wie wir sagen, chemische Anziehung zu einander haben, zur chemischen Vereinigung zu veranlassen, müssen dieselben in unmittelbare Berührung mit einander gebracht werden, und je inniger die Berührung ist, an je mehr Punkten sie stattfindet, desto leichter erfolgt die Vereinigung. Die Herbeiführung einer innigen Mischung, z. B. durch Verflüssigen, durch Schmelzen, ist ein sehr gewöhnliches Mittel, die chemische Vereinigung herbeizuführen, und die älteren Chemiker sprachen bestimmt aus: *corpora non agunt, nisi fluida*, die Körper wirken nur im flüssigen Zustande. Wir haben oben gesehen, dass Eisenfeilspäne und Schwefel sich mischen lassen, ohne dass die chemische Verbindung von Eisen und Schwefel entsteht, dass diese aber sich bildet, wenn man das Gemisch erhitzt. Bei dem Erhitzen schmilzt nämlich der Schwefel, dadurch wird die Berührung zwischen Eisen und Schwefeleine sehr innige, das chemische Vereinigungsstreben erwacht, die chemische Vereinigung erfolgt.

Man glaube nicht, dass zur Darstellung einer chemischen Verbindung zweier Elemente stets die beiden Elemente selbst erforderlich seien. Allerdings verbinden sich manche Elemente sehr leicht direct mit einander, d. h., sie verbinden sich, wenn man sie zusammenbringt, entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur, oder aber erst bei erhöhter Temperatur, aber manche Elemente lassen sich gar nicht mit einander direct verbinden, Verbindungen derselben sind nur auf indirectem Wege zu erhalten, und auch zur chemischen Vereinigung der ersteren Elemente, der Elemente, welche sich direct verbinden können, stehen immer indirecte Wege zu Gebote. Wenn ein Element mit einer Verbindung anderer Elemente zu-

sammengebracht wird, oder wenn Verbindungen verschiedener Elemente zusammenkommen, entstehen häufig, durch anderweitige Gruppirung der Elemente, durch Austausch der Elemente, neue Verbindungen. Dies sind indirecte Wege zur Darstellung von chemischen Verbindungen. Später, wo von der Zersetzung chemischer Verbindungen die Rede ist, wird dies vollkommen deutlich werden. Höchst bemerkenswerth ist, dass jede directe chemische Vereinigung unter Wärmeentwickelung, oft sehr bedeutender, vor sich geht, wie wir bei der Vereinigung von Eisen und Schwefel gesehen haben.

Von solchen Verbindungen, die grosse Neigung zeigen, beim Zusammenbringen sich anders zu gruppiren, sich umzusetzen, wie man zu sagen pflegt, wollen wir hier zwei Classen hervorheben, da wir die Namen derselben später wiederholt gebrauchen müssen: die Säuren und Basen. Diese stellen Gegensätze zu einander dar. Die Säuren haben, wenn sie in Wasser, also auch auf der Zunge löslich sind, den Geschmack, welchen Jedermann vom Essig und Citronensafte als den sauren Geschmack kennt, und die Eigenschaft, manche blaue Pflanzenfarben, namentlich die blaue Farbe des Lackmus, in Roth zu verwandeln. Die Basen schmecken, wenn sie löslich sind, laugenartig oder schrumpfend, und machen den von Säuren gerötheten Lackmusfarbestoff wieder blau [1]). Schwefelsäure, Essigsäure, Citronensäure sind Säuren, wie es ihr Name sagt; Natron (Aetznatron, der jetzt vielfach benutzte Seifenstein), Kalk (gebrannter Kalk) sind Basen.

Gibt man in ein Glas ein paar Tropfen blaue Lackmustinctur und giesst man verdünnte Essigsäure (concentrirten Essig der Apotheken) in dasselbe, so entsteht eine rothe Flüssigkeit. Setzt man hierauf nach und nach, unter Umrühren mit einem Glasstabe, eine Lösung von Natron (Natronlauge) hinzu, so kehrt die blaue Farbe des Lackmus zurück, und nimmt man nicht mehr von der Lösung, als eben nöthig ist, die Farbenveränderung hervorzubringen, so schmeckt die Flüssigkeit weder sauer noch laugenartig, färbt weder Lackmuspapier roth, noch geröthetes Lackmuspapier blau; sie ist neutral, enthält weder freie Säure, noch freie Base; Säure und Base haben sich wechselseitig neutralisirt, ihre Eigenschaften vernichtet.

Was ist nun aus der Essigsäure und dem Natron, der Säure und Base, geworden? Sie haben sich mit einander umgesetzt, es ist aus ihnen unter Austritt von Wasser, wie wir später sehen werden, eine neue chemische Verbindung entstanden, welche man Salz nennt. Das Salz, da es löslich

[1]) Die Farbesubstanz, welche unter dem Namen Lackmus in kleinen würfelförmigen Stücken in den Handel kommt, wird aus gewissen Flechten bereitet. Uebergiesst man Lackmus mit etwa dem achtfachen Gewichte Wasser, so entsteht nach öfterem Umrühren ein blauer Auszug, der, von dem Bodensatze abgegossen, die Lackmustinctur der Chemiker darstellt. Sie verdirbt in verschlossenen Flaschen sehr leicht, lässt sich aber gut aufbewahren, wenn man die Mündung der Flasche nur mit etwas Baumwolle verstopft. Bestreicht man wiederholt feines, weisses, geleimtes Papier mit der Lackmustinctur, die man dann stärker macht, mit weniger Wasser bereitet, bis das Papier eine hellblaue Farbe erhält, so erhält man das Lackmuspapier, was noch häufiger als die Tinctur von den Chemikern benutzt wird. Man schneidet es nach dem Trocknen in Streifen von einigen Zollen Länge und $1/4$ Zoll Breite. Zieht man das blaue Papier durch Wasser, dem einige Tropfen Essig zugemischt sind, so entsteht das geröthete Lackmuspapier.

ist, befindet sich in der Flüssigkeit gelöst; dampft man die Flüssigkeit ein, so geht das Lösungsmittel, das Wasser, weg und das Salz bleibt im festen Zustande zurück.

Jede Verbindung, jeder zusammengesetzte Körper nun, welcher mit einer anerkannten Säure, z. B. Schwefelsäure, Essigsäure, ein Salz bilden kann, wird eine Base genannt; jede Verbindung, jeder Körper, welcher mit einer anerkannten Base, z. B. Natron, Kalk, ein Salz bildet, heisst eine Säure, und wie die Vereinigung der Elemente von Wärmeentwickelung begleitet ist, so wird auch bei der Umsetzung zwischen Basen und Säuren Wärme frei.

Nachdem wir so im Vorstehenden den Umfang und das Wesen unserer Wissenschaft, der Chemie, und den Begriff der chemischen Verbindung hinlänglich klargestellt haben, wenden wir uns zur näheren Eintheilung derselben.

Wie wir schon früher gesehen haben, fallen eine Menge täglich vor unseren Augen stattfindender Vorgänge in das Bereich der Chemie. Jede Verbrennung, die des Petroleums in unseren Lampen, die der Steinkohlen in den Oefen, die des Pulvers beim Abfeuern einer Waffe, gehört in ihr Gebiet. Ebenso sind bei dem Lebensprocess, beim Athmen, beim Stoffwechsel, bei der Verdauung chemische Kräfte thätig, und bei den meisten Zweigen der Tecknik, beim Ausbringen der Erze, bei der Darstellung von Farben finden sie ausgedehnte Anwendung. Man unterscheidet danach zwischen allgemeiner oder reiner Chemie, die sich mit der Wissenschaft nur um ihrer selbst willen beschäftigt, und zwischen angewandter Chemie, die die Wissenschaft in Bezug auf besondere Interessen nutzbar macht. Die angewandte Chemie zerfällt weiter in Agriculturchemie, in physiologische, pharmaceutische, technische Chemie je nach ihrer Anwendung auf Agricultur, Pharmacie, Technik u. s. w.

Ferner unterscheidet man zwischen anorganischer und organischer Chemie. Die anorganische Chemie betrachtet hauptsächlich Verbindungen, aus denen die Mineralien, die Gesteine, die Erze bestehen, und diejenigen künstlich dargestellten Verbindungen, welche denselben hinsichtlich ihrer Zusammensetzung gleichen. Die organische Chemie dagegen beschäftigt sich mit Verbindungen, welche in organisirten, in lebenden Wesen, also in Pflanzen und Thieren entstehen, sowie mit den künstlich dargestellten Verbindungen, welche denselben gleichen. Wasser, Kochsalz, Zinnober sind anorganische Verbindungen; Stärkemehl, Zucker, Eiweiss gehören den organischen Verbindungen an.

Man sagte früher: die anorganischen Verbindungen sind das Product nur der chemischen Anziehungskraft, der Chemiker kann sie aus ihren Elementen oder Bestandtheilen eben so gut bereiten, wie sie die Natur bereitet hat und noch bereitet, die organischen Verbindungen aber werden in dem Organismus der Pflanzen und Thiere, unter Mitwirkung einer besonderen Kraft, der Lebenskraft, gebildet, welche dem Chemiker nicht zu Gebote steht; der Chemiker kann daher diese Verbindungen nicht bereiten; die organischen Verbindungen, welche er künstlich darstellen kann, sind nur Zersetzungsproducte, Umwandlungsproducte jener, in denen sich der organische Typus erhalten hat; aus anorganischen Verbindungen oder aus den Elementen lassen sich keine organischen Verbindungen darstellen.

Die Schranke, welche man auf diese Weise zwischen den anorganischen und organischen Verbindungen zog, ist aber von Tage zu Tage niedriger geworden; man lernt mehr und mehr in den Laboratorien der Chemiker organische Verbindungen aus anorganischen bilden.

Es ist klar, dass auf unserem Planeten in einer sehr frühen Periode nur anorganische Verbindungen vorhanden waren. Kein lebendes Wesen konnte bei der hohen Temperatur bestehen, welche die Erde früher besass; erst als sich die Erde hinreichend abgekühlt hatte, fand sich eine Vegetation ein, entstanden Pflanzen. Daraus ergibt sich, dass diese Vegetation aus anorganischen Stoffen, aus Bestandtheilen der Luft, des Wassers und der starren Erde sich bildete. So ist es nun noch jetzt; auch jetzt noch erzeugt der Organismus der Pflanzen, das Laboratorium der Pflanzen, die organischen Pflanzenstoffe aus Bestandtheilen der Luft, des Wassers und der Erde.

Nach den Pflanzen kamen Thiere auf die Erde; sie lebten von Pflanzen, das heisst, der thierische Organismus, das Laboratorium dieser Thiere, verwandelte die Pflanzenstoffe in Thierstoffe, bildete diese aus jenen. Die ersten Thiere konnten nur Grasfresser sein, erst später traten die Fleischfresser hinzu, die es sich bequemer machten, andere Thiere, die Grasfresser, sich vorarbeiten liessen. Und noch jetzt ist es nicht anders, noch jetzt ist das Thierleben von dem Pflanzenleben abhängig.

Was die Eintheilung der chemischen Verbindungen in anorganische und organische Verbindungen noch immer zweckmässig erscheinen lässt, ist eine gewisse Verschiedenheit der Zusammensetzung beider Arten von Verbindungen und ihres davon abhängigen Verhaltens. Während nämlich die Natur zur Bildung der anorganischen Verbindungen, der Mineralien, Gesteine u. s. w., alle Elemente benutzt hat, verwendet sie zur Bildung der organischen Verbindungen nur einige Elemente. Kein einziges Metall findet sich in den organischen Verbindungen, welche der Organismus der Pflanzen und der Thiere bereitet, und auch von den nichtmetallischen Elementen kommen keineswegs alle darin vor. Der Organismus verwendet nur Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor zur Bildung organischer Verbindungen; aus zweien, dreien oder mehreren von diesen Elementen bestehen alle organischen Verbindungen, welche er enthält. Während daher die Mannigfaltigkeit der anorganischen Verbindungen vorzüglich in der Verschiedenartigkeit der Elemente begründet ist, die darin vorkommen, ist die Mannigfaltigkeit der in den Pflanzen und Thieren gebildeten organischen Verbindungen vorzüglich in dem verschiedenen Verhältnisse begründet, in welchem sich einige wenige Elemente darin finden. Viele Elemente, in wenigen Verhältnissen vereinigt, bilden die anorganischen Verbindungen; wenige Elemente, in vielen Verhältnissen vereinigt, bilden die organischen Verbindungen des Organismus. Die Chemie vermag aber organische Verbindungen, Umwandlungsproducte, hervorzubringen, welche auch andere als die oben genannten Elemente, selbst Metalle enthalten.

Sehr charakteristisch für die organischen Verbindungen ist, dass in ihnen, ohne Ausnahme, das Element Kohlenstoff vorkommt, und wenn man einige wenige Kohlenstoffverbindungen abrechnet, die gewohnheitsmässig noch in der anorganischen Chemie behandelt werden, so sind alle Kohlenstoffverbindungen organische Verbindungen. Man nennt deshalb die Che-

mie der organischen Verbindungen jetzt die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, und die anorganische Chemie ist daher die Chemie aller übrigen Elemente.

Man beginnt das Studium der Chemie ganz zweckmässig mit dem Studium der anorganischen Verbindungen. Obgleich die Zahl der Elemente in dieser grösser als in der organischen ist, sind doch die meisten Verbindungen einfacher zusammengesetzt.

Der Wasserstoff bildet mit allen Elementen die einfachsten Verbindungen. Er vereinigt sich vorzugsweise mit den Nichtmetallen, und von diesen wieder am leichtesten mit denjenigen, welche den Metallen am unähnlichsten sind. Mit Sauerstoff bildet er das Wasser, mit Schwefel Schwefelwasserstoff, mit Stickstoff Ammoniak, mit Kohlenstoff verschiedene Kohlenwasserstoffe, von denen einer, das Aethylen, den Hauptbestandtheil des Leuchtgases ausmacht. Die Verbindungen mit Chlor, Brom, Jod, Fluor sind sämmtlich starke Säuren: die Chlor-, Brom-, Jod-, Fluorwasserstoffsäure. Bringt man diese mit Basen zusammen, so entstehen Salze, indem der Wasserstoff der Säuren durch Metall ersetzt wird. Bringt man z. B. Chlorwasserstoff und Kalk, d. h. Calciumoxyd, zusammen, so entstehen Chlorcalcium und Wasser:

Calcium + Sauerstoff Wasserstoff + Chlor	geben	Calcium + Chlor Wasserstoff + Sauerstoff

Man nennt diese Salze Haloidsalze und die genannten Elemente Halogene, d. h. Salzbildner. Das bekannteste dieser Salze ist das Kochsalz, welches aus Chlor und Natrium besteht. Während der freie Wasserstoff im Allgemeinen ein ziemlich indifferentes Element ist und dessen Verbindungen daher meistens auf indirectem Wege erhalten werden, sind die Halogene heftig wirkende Körper, die sich mit den meisten Elementen direct vereinigen. Das Fluor hat deshalb noch nicht im isolirten Zustand dargestellt werden können: es vereinigt sich bei den Versuchen zu seiner Abscheidung immer sogleich mit den Bestandtheilen des Gefässes, in welchem die Reaction vor sich geht. Mit den Metallen bilden die Halogene direct die schon genannten Haloidsalze, mit den Nichtmetallen Verbindungen, die sich meistens mit Wasser unter Bildung von Säuren zersetzen. Die Halogenverbindungen werden Chlorüre und Chloride, Jodüre und Jodide u. s. w. genannt, z. B. Natriumchlorid, Quecksilberbromür, Eisenfluorid, Phosphorchlorür, Antimonchlorid.

Der Sauerstoff, eines der wichtigsten Elemente, bildet mit den Metallen die Oxyde, welche theils basisch, theils sauer, theils indifferent, d. h. weder basisch noch sauer sind. Die sauren Oxyde bilden mit Wasser die Säuren; sie werden auf die Weise benannt, dass man den Namen des Elements, welches mit Sauerstoff und Wasserstoff zur Säure verbunden ist, das Wort Säure anhängt, z. B. Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure. Die sauren Oxyde benennt man nach der Menge des vorhandenen Sauerstoffs, z. B. Phosphortrioxyd, Phosphorpentoxyd, Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd. — Die Basen nennt man Oxyde und Oxydule; z. B. Zinkoxyd, Quecksilberoxydul. — Die indifferenten Verbindungen des Sauerstoffs mit den Metallen erhalten die Namen Suboxyde und Superoxyde; die indifferenten Verbindungen mit den Nichtmetallen werden bald Oxydule, bald Oxyde, bald Superoxyde genannt. Da,

wie gesagt, der Sauerstoff nur mit den Metallen basische Oxyde bildet, so lassen die Worte Oxyd und Oxydul, wenn sie dem Namen eines nichtmetallischen Elements angehängt sind, den Gedanken an einen basischen Charakter der Verbindung nicht aufkommen. Kupferoxyd ist eine Base, Stickoxyd ist indifferent.

Unter den Verbindungen, welche Schwefel, Selen und Tellur mit den anderen Elementen bilden, zeigen sich ebenfalls den Säuren und Basen entsprechende Gegensätze, sowie indifferente Verbindungen. — Die Verbindungen des Schwefels, welche als Säuren betrachtet werden, nennt man gewöhnlich Sulfide, z. B. Kohlenstoffsulfid; man gibt ihnen indess auch wohl Namen, welche unter Anwendung des Wortes Sulfo [1]) den Namen der Säuren des Sauerstoffs nachgebildet sind; sagt z. B. für Kohlenstoffsulfid Sulfokohlensäure. — Die Verbindungen von basischem Charakter werden Sulfurete genannt, so auch die indifferenten Verbindungen, z. B. Natriumsulfuret. — Für die Benennung der Verbindungen des Selens und Tellurs gilt dasselbe; man hat Selenide und Seleniete u. s. w.

Weil die vier Elemente: Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur Basen und Säuren bilden, so umfasst man sie gemeinschaftlich mit dem Namen Amphigene. Die Basen und Säuren, welche der Sauerstoff bildet, heissen Sauerstoffbasen und Sauerstoffsäuren; die Basen und Säuren, welche der Schwefel bildet, heissen Sulfobasen und Sulfosäuren; die, welche das Selen gibt: Selenobasen und Selenosäuren u. s. w.

Durch Umsetzung zwischen Basen und Säuren entstehen die Salze, welche man Amphidsalze nennt. Man unterscheidet dabei Sauerstoffsalze, Sulfosalze, Selenosalze, Tellurosalze. Die Namen der Sauerstoffsalze bildet man auf die Weise, dass man aus dem Namen der Säure ein Adjectivum macht und dies dem Namen des Metalls der Base vorsetzt; z. B. schwefelsaures Kupfer, antimonsaures Natrium. Man benutzt indess für die Benennung der Sauerstoffsalze nicht selten auch eine aus den romanischen Sprachen abgeleitete Benennungsweise, nennt die Schwefelsäuresalze Sulfate, die Kohlensäuresalze Carbonate, die Antimonsäuresalze Antimoniate. Schwefelsaures Kupfer heisst dann Kupfersulfat, antimonsaures Natrium Natriumantimoniat. — Ganz ähnlich den Sauerstoffsalzen benennt man die Sulfosalze, Selenosalze und Tellurosalze. Man hat Sulfokohlensäuresalze oder Sulfocarbonate, Sulfantimonsäuresalze oder Sulfantimoniate u. s. w. Die Verbindung von Antimonsulfid oder Sulfantimonsäure mit Natriumsulfuret heisst Natriumsulfantimoniat oder sulfantimonsaures Natrium. — Früher dachte man sich die Salze direct aus sauren Oxyden und Basen gebildet, schwefelsaures Kalium z. B. aus Schwefeltrioxyd und Kaliumoxyd, und nannte daher dementsprechend die Salze, indem man das Adjectivum aus dem Namen der Säure dem Namen der Base vorsetzte, z. B. schwefelsaures Kali, schwefelsaurer Kalk, antimonsaures Natron.

In den Säuren kann ferner eine Gruppe von Elementen, aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehend (Hydroxyl), durch die Halogene ersetzt werden, wodurch die Chloride, Bromide etc. der Säuren entstehen.

[1]) Das Wort vom lateinischen Worte *sulfur*, Schwefel, gebildet. Diese Säuren sind nicht mit denjenigen zu verwechseln, in welchen die Gruppe $SO_2 . OH$ enthalten. Vgl. S. 634.

Die Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth bilden unter einander nur sehr unbeständige Verbindungen; mit den meisten der vorhergehenden Elemente vermögen sie sich leicht zu vereinigen. Die drei letzten dieser Elemente sind den Metallen sehr ähnlich. Der Stickstoff bildet mit Wasserstoff und Sauerstoff Verbindungen (Radicale), welche an Stelle eines Elements in andere Verbindungen einzutreten vermögen, so das Ammonium, die Amidgruppe (Stickstoff und Wasserstoff) und die Nitrogruppe (Stickstoff und Sauerstoff).

Die Elemente Silicium und Kohlenstoff sind ausserordentlich in der Natur verbreitet. Das erstere bildet mit Sauerstoff die Kieselsäure, das letztere die Kohlensäure.

Die vorstehende Uebersicht über die Elemente und deren Verbindungen ist natürlich nur eine vorläufige, orientirende. Das Gleiche gilt von der angedeuteten Nomenclatur, auf welche wir später bei der quantitativen Zusammensetzung zurückkommen werden. Dieselbe ist eine sogenannte rationelle Benennungsweise; man will durch den Namen nicht allein die Zusammensetzung, sondern auch den chemischen Charakter der Verbindungen ausdrücken; sie erleichtert deshalb das Verständniss ganz ausserordentlich. Indem der Name Phosphorsäure ausgesprochen wird, sagt man, dass man eine Säure meine und dass diese Säure aus Phosphor, Sauerstoff und Wasserstoff bestehe. In dem Namen Quecksilberoxyd liegt es, dass die Verbindung aus Quecksilber und Sauerstoff zusammengesetzt ist und dass sie eine Base ist. Phosphorsaures Quecksilber ist ein Amphidsalz, eine Phosphorsäure, in welcher der Wasserstoff durch Quecksilber ersetzt. Bleisulfuret oder Schwefelblei bezeichnet eine Verbindung von Blei und Schwefel u. s. w.

Ehe man eine begründete Ansicht von der Zusammensetzung, der Constitution der chemischen Verbindungen hatte, wurden die Namen für die chemischen Körper von gewissen Eigenschaften der Körper, von der Abstammung, dem Vorkommen u. s. w. abgeleitet. In den älteren Zeiten hiess alles, was salzig schmeckte, *Sal;* man hatte *Sal maris, Sal petrae, Sal ammoniacum* u. s. w. Flüchtige Körper nannte man *Spiritus;* man hatte z. B. *Spiritus nitri, Spiritus vini.* Schwarze Körper wurden *Aethiopes* (Mohre) genannt u. s. w. Mit der besseren Erkenntniss der Zusammensetzung fing man an, nach chemischen Aehnlichkeiten Classen zu bilden. Man unterschied z. B. Säuren, Metallkalke, Erden, Alkalien. Wie die einzelnen Körper dieser Classen benannt wurden, ersieht man am besten aus einigen Beispielen. Salpetersäure hiess die Säure, welche aus Salpeter bereitet wird; sie führte auch den Namen Scheidewasser, weil sie zum Scheiden des Goldes vom Silber dient. Essigsäure ist die Säure des Essigs, Citronensäure die Säure der Citronen, Ameisensäure die Säure der Ameisen. Schwererde wurde eine Erde genannt, die in dem Minerale Schwerspath enthalten ist; vegetabilisches Alkali war das Alkali aus Pflanzen. Zinnkalk, Bleikalk hiessen die erdigen Massen, in welche sich das Zinn und Blei beim Erhitzen an der Luft verwandeln. Weinstein ist das Salz, was sich aus dem jungen Weine beim Lagern in den Fässern ansetzt. Glaubersalz hat seinen Namen von dem Arzte erhalten, der es zuerst darstellte. Die Salze der Schwefelsäure mit den Metallkalken nannte man Vitriole, z. B. Kupfervitriol, Eisenvitriol. Konnte man einen Körper nicht in eine

der Classen einreihen, die man gebildet hatte, so wurde er eben nach Eigenschaften, Herkunft u. s. w. benannt. Der Phosphor erhielt seinen Namen, der Lichtträger bedeutet, weil er im Dunkeln leuchtet; das Kobalt bekam seinen Namen von Kobold, Berggeist. Für viele schon in den ältesten Zeiten gekannte Körper kennt man begreiflich die Ableitung der Namen gar nicht.

Eine rationelle Ansicht von den Elementen und Verbindungen wurde erst gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts von dem ausgezeichneten französischen Chemiker Lavoisier ausgesprochen und zur Geltung gebracht und von ihm wurde im Verein mit Morveau, Berthollet und Fourcroy eine sehr consequente, oben angedeutete Nomenclatur entworfen, welche später Berzelius noch ausbildete. Die jetzige Nomenclatur, welche noch lange nicht so durchgebildet ist als die von Berzelius, entstand unter dem Einfluss von Gerhardt, Laurent, Kékulé, A. W. Hoffmann u. A. Dass man indess noch für viele Verbindungen ältere empirische Namen gebraucht, die Namen, welche sie führten, ehe ihre chemische Zusammensetzung bekannt war, kann nicht auffallen. Es gilt dies besonders von denjenigen Verbindungen, welche im gewöhnlichen Leben und in den Gewerben seit lange benutzt werden. Salpetersäure, Salzsäure, Alaun, Zinnsalz, Kochsalz, Kalk sind solche Namen, aus denen sich die Zusammensetzung nicht ergibt. Da es eben die bekanntesten, am häufigsten zu erwähnenden Körper sind, denen man die empirischen älteren Namen gelassen hat, so kann der in die Wissenschaft Eintretende nicht umhin, die Zusammensetzung dieser Körper möglichst bald kennen zu lernen, damit er im Stande ist, mit dem Namen den richtigen chemischen Begriff zu verbinden. Man muss wissen, dass das Wasser eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff, also Wasserstoffoxyd ist, dass die Salpetersäure eine Säure des Stickstoffs ist, dass das Kochsalz Chlornatrium, der Kalk Calciumoxyd, das Natron Natriumoxyd, das Kali Kaliumoxyd ist. Es wäre lächerlich, die älteren Namen in allen Fällen verdrängen zu wollen, z. B. dahin zu streben, dass man allgemein sagte, ich bitte um ein Glas Wasserstoffoxyd, oder dass man sagte, es fehlt der Suppe an Chlornatrium, anstatt die Suppe ist zu wenig gesalzen.

Denjenigen der seit den ältesten Zeiten bekannten Körper, welche wir jetzt als Elemente erkannt haben, wie dem Schwefel, Phosphor, Eisen, Gold, Silber u. s. w., hat man ebenfalls die älteren Namen gelassen und auch die später, nach Lavoisier, entdeckten Elemente haben empirische Namen erhalten, Namen, die von ihrem Vorkommen, von gewissen Eigenschaften oder von anderen Dingen abgeleitet sind. — Lavoisier gab einem Elemente den Namen *Oxygène*, weil er glaubte, dass dasselbe das säuernde Element sei; im Deutschen hat man diesen Namen durch Sauerstoff wiedergegeben. — *Hydrogène* wurde von Lavoisier ein Element genannt, weil es einen Bestandtheil des Wassers ausmacht; sein deutscher Name ist Wasserstoff. — Den Namen *Azot* erhielt ein Element — es ist, wie Sauerstoff und Wasserstoff, gasförmig — weil thierisches Leben in dem Gase unmöglich ist; es wird bei uns Stickstoff genannt. — Vauquelin nannte ein im Jahre 1790 entdecktes Metall Chrom, weil es prächtig gefärbte Verbindungen bildet. Klaproth gab einem von ihm entdeckten Metalle den Namen Uran, weil seine Entdeckung mit der Entdeckung des Planeten Uranus zusammenfiel. Die Metalle Kalium, Baryum, Alu-

minium erhielten ihre Namen, weil sie aus den unter den Namen Kali, Baryt und Alaunerde bekannten Körpern abgeschieden werden. Das Chlor wurde nach der grünlichgelben Farbe des Gases, das Jod nach der violetten Farbe seines Dampfes benannt. Die Metalle Rubidium und Caesium sind nach rothen und blauen Linien benannt worden, welche das Spectrum einer Flamme zeigt, in das man Verbindungen derselben bringt. Das neuerlichst entdeckte Metall Gallium ist von Lecoq de Boisbaudran zu Ehren Frankreichs (Gallia) benannt worden.

Die Oberfläche der Erde wird fast nur von Verbindungen gebildet, in denen das chemische Vereinigungsstreben so gut wie erloschen ist; Elemente und mit kräftigem Vereinigungsstreben begabte Verbindungen können sich, wie leicht zu ermessen, nicht wohl finden, da Gelegenheit genug zur Befriedigung des Vereinigungsstrebens vorhanden war. Es leuchtet daher ein, dass fast nur Veränderungen des Orts, der Form, des Zustandes, also nur physikalische Veränderungen statt haben könnten, wenn einmal entstandene chemische Verbindungen nicht wieder zerlegbar wären. Dem ist aber nicht so; jede chemische Verbindung kann zerlegt werden, und die zahllosen Umwandlungen der Körper, welche wir fortwährend zu beobachten Gelegenheit haben, bestehen fast immer in Zersetzungen der Körper. Mineralien verwittern, Metalle werden aus ihren Erzen ausgeschmolzen, Holz verbrennt, Pflanzenstoffe und Thierstoffe verwesen u. s. w., das alles sind Processe der Zersetzung chemischer Verbindungen.

Bei den Zersetzungen der Verbindungen werden nun entweder die Bestandtheile, welche in einer Verbindung enthalten sind, ausgeschieden, oder aber, es entstehen neue Verbindungen, die nicht als Bestandtheile in der zersetzten Verbindung enthalten waren, indem sich die Elemente nur anders gruppiren. In jenem Falle nennt man wohl die abgeschiedenen Körper Educte, in diesem Falle Producte. Das Leuchtgas, welches man in den Gasanstalten aus Steinkohlen gewinnt, ist nicht in den Steinkohlen enthalten, wird nicht daraus abgeschieden, sondern entsteht aus den Elementen der Steinkohle, ist also ein Product. Es ist bemerkenswerth, dass ein Körper, wenn er aus einer Verbindung abgeschieden wird, im *statu nascendi*, wie man sagt, die grösste Neigung hat, wiederum eine Verbindung einzugehen.

Wir wollen bei der Zersetzung der Verbindungen noch darauf aufmerksam machen, dass die Summe aller Zersetzungsproducte eines Körpers dem Gewichte nach stets gleich ist dem Gewichte der ursprünglichen Verbindung. Man pflegt diese Thatsache als den Satz von der Unvergänglichkeit der Materie [1]) zu bezeichnen. Dieser bei jeder näheren Ueberlegung sofort einleuchtende Satz ist durch die Erfahrung stets bestätigt worden. Dem rohen Augenschein pflegt er allerdings zu widersprechen. Wenn eine Kerze an der Luft verbrennt, so nimmt sie immer mehr ab, ohne dass man etwa gebildete Producte bemerkte; die Materie derselben scheint zu verschwinden. Bei näherer Untersuchung stellt sich aber heraus, dass bei der Verbrennung sich allerdings Producte bilden, aber gasförmige, nicht ohne Weiteres wahrnehmbare: Wasserdampf und Kohlensäure, und dass die Menge dieser Producte genau gleich ist dem Gewicht

[1]) Derselbe ist keineswegs, wie meistens angenommen wird, ein Erfahrungssatz, sondern ein *a priori* vor aller Erfahrung vorhandener. Er kann auch durch

der Kerze + dem Gewichte des bei der Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs. Es wird dies später bei näherer Besprechung der Verbrennung (S. 31) durch Versuche erläutert werden.

Welche Mittel zur Zersetzung von Verbindungen stehen der Chemie zu Gebote? Recht viele und ausserordentlich verschiedene; wir wollen sie in dem Folgenden kurz betrachten. Es wird sich dabei oft Gelegenheit finden, darauf hinzuweisen, dass die Mittel zur Zersetzung auch oft die Mittel zur Vereinigung sind, und dass bei Zersetzungen oft auch Verbindungen entstehen.

Eine hohe Temperatur zersetzt sehr häufig chemische Verbindungen, ja es ist wohl anzunehmen, dass bei hinreichend hoher Temperatur jede chemische Verbindung zerlegt werde. Das Bestehen einer chemischen Verbindung ist also an eine gewisse Temperatur geknüpft, wird diese überschritten, so zerfällt die Verbindung, und natürlich kann daher keine chemische Verbindung bei einer Temperatur entstehen, bei welcher sie nicht bestehen kann. Die Höhe der Zersetzungstemperatur ist ausserordentlich verschieden; manche Verbindungen erfordern den höchsten Hitzegrad, um zersetzt zu werden, bei anderen reicht zur Zersetzung die nicht wahrnehmbare Wärme aus, welche durch Druck, Reibung, Erschütterung hervorgebracht wird (vergl. weiter unten bei Dissociation).

Ein Beispiel von einer durch Hitze bewirkten Zersetzung haben wir oben, Seite *6*, kennen gelernt; der rothe Körper, Quecksilberoxyd genannt, zerfällt beim Erhitzen in seine Bestandtheile, in Quecksilber und Sauerstoff. Das Quecksilber ist als solches leicht erkennbar, es sammelt sich in dem Schälchen an; der Sauerstoff entzieht sich gewöhnlicher Beobachtung, weil er unsichtbar, gasförmig, luftförmig ist, in die Luft entweicht. Hält man ein glimmendes Hölzchen in den Cylinder, der mit der Retorte verbunden war und in welchem, während die Zersetzung ausgeführt wird, das freiwerdende Gas sich ansammelt, so entzündet sich das Hölzchen, ein Beweis, dass sich in der Retorte eine Luft entwickelt, die verschieden ist von der gewöhnlichen Luft. — Das Brennen des Kalks ist ebenfalls eine durch Hitze bewirkte Zersetzung; der Kalkstein ist eine Verbindung des Kalks mit einer Säure, der Kohlensäure; beim Kalkbrennen, das ist beim Glühen des Kalksteins, wird diese Säure ausgetrieben, der Kalk bleibt zurück. — Alle organischen Verbindungen werden bei mässiger Glühhitze zersetzt, weil dann die Elemente, aus denen sie bestehen, ausserordentliche Neigung haben, sich zu einfacheren Verbindungen zu gruppiren.

Es mag erinnert werden, dass die Wärme sehr oft die chemische Vereinigung veranlasst (Seite *10*), und es mag hervorgehoben werden, dass die Temperaturen, bei denen eine chemische Verbindung entsteht und zersetzt wird, bisweilen nicht weit von einander liegen. Quecksilber verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Sauerstoff, wohl aber, wenn es auf etwa 300° C. erhitzt wird; bei höherer Temperatur wird die Verbindung aber wieder zerlegt, wie wir wissen.

Die Elektricität (besonders der galvanische Strom) ist das kräftigste Mittel zur Zersetzung chemischer Verbindungen; es gibt wohl

Experimente nur sehr wahrscheinlich gemacht, nie aber bewiesen werden, da allen unsern Experimenten Beobachtungsfehler anhaften. In der That ist es auch schon zu einer Zeit, wo man weder maass noch wog, ausgesprochen worden.

keine Verbindung, welche der zerlegenden Wirkung derselben Widerstand zu leisten vermöchte. Bringt man eine aus zwei Elementen bestehende Verbindung auf geeignete Weise zwischen die Pole einer galvanischen Batterie, z. B. einer Bunsen'schen Kohlenbatterie oder einer Daniell'schen, so erfolgt Zersetzung; das eine Element tritt am positiven Pole (der Anode), das andere am negativen Pole (der Kathode, dem Zinkpole) auf. Wasser wird z. B. auf diese Weise in die beiden gasförmigen Elemente Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, aus denen es besteht, und es tritt dabei der Sauerstoff an dem positiven Pole, der Wasserstoff an dem negativen Pole auf. Verbindungen der Metalle mit Chlor, in flüssigem, nämlich geschmolzenem oder gelöstem Zustande zwischen die Pole gebracht, geben am negativen Pole Metall, am positiven Chlor.

Die Verbindungen der Metalle mit mehreren Elementen werden auf ähnliche Weise durch den galvanischen Strom zerlegt, wie die Verbindungen mit nur einem Elemente; das Metall wird am negativen Pole abgeschieden, die übrigen Elemente ordnen sich am positiven Pole zu neuen Verbindungen. Sauerstoffsalze geben wie die Haloidsalze am negativen Pole Metall; am positiven Pole tritt Sauerstoff und ein saures Oxyd auf, das sich mit dem Wasser der Lösung zu Säure vereinigt. Wie wichtig die Zerlegung der chemischen Verbindungen durch den galvanischen Strom ist, geht daraus hervor, dass die galvanische Vergoldung, Versilberung, die Galvanoplastik darauf beruhen. Noch mag gesagt sein, dass, wenn in Lösungen mancher chemischer Verbindungen gleichzeitig das Wasser und die Verbindungen zerlegt werden, der am positiven Pole aus dem Wasser ausgeschiedene Sauerstoff sich mit den an diesem Pole abgeschiedenen Substanzen verbinden kann, und dass überhaupt, in Folge sogenannter secundärer Wirkungen, diese abgeschiedenen Stoffe bisweilen neue Verbindungen eingehen können.

Das Verhalten der chemischen Verbindungen zwischen den Polen der galvanischen Batterie, nach welchem die Verbindungen als aus einem positiven und einem negativen Bestandtheile bestehend erscheinen, hat zu der elektrochemischen Theorie geführt, zu der Ansicht, dass die elektrische Anziehung die Grundursache der chemischen Vereinigung der Körper sei. Die chemische Vereinigung zweier Körper besteht danach in der elektrischen Anziehung der kleinsten Theile der Körper, sie ist die Folge des elektrischen Gegensatzes derselben, die Annahme einer besonderen chemischen Anziehungskraft ist überflüssig. Es lässt sich nicht in Abrede stellen, dass zwischen elektrischer Anziehung und chemischer Anziehung ausserordentliche Aehnlichkeit stattfindet. Wir theilen zwar die Elemente und die Verbindungen nach der Verschiedenheit des chemischen Charakters in Classen und Gruppen, um die Uebersicht zu erleichtern, aber es ist genugsam hervorgehoben worden, dass sich scharfe Grenzen nicht ziehen lassen, dass der chemische Charakter eben so wenig etwas Absolutes ist, als die elektrische Beschaffenheit. Der chemische Charakter eines Körpers ist verschieden, je nachdem der Körper mit diesem oder jenem andern Körper zusammentrifft, wie der elektrische Charakter eines Körpers verschieden ist, je nachdem der Körper mit diesem oder jenem andern Körper in Berührung kommt. Ein Körper kann einer entschiedenen Säure gegenüber als Base, einer entschiedenen Base gegenüber als Säure auftreten, und absolut indifferente Körper gibt es nicht. Die elektro-

chemische Theorie fordert natürlich das Bestehen jeder chemischen Verbindung aus zwei Factoren, einem positiven und einem negativen. Sie war früher die ziemlich allein herrschende, ist aber jetzt in den Hintergrund getreten. Blomstrand[1]) hat sie in neuerer Zeit wieder zur Geltung zu bringen gesucht. Wir werden darauf später noch zurückkommen.

Ein ausgezeichnetes Mittel zur Zersetzung chemischer Verbindungen bietet die verschiedene Stärke des Vereinigungsstrebens der Körper dar. Wir wissen aus Früherem, dass die Körper nicht gleiche Neigung haben, sich mit einander chemisch zu verbinden, dass vorzugsweise die zu verschiedenen Gruppen gehörenden Körper Verbindungen mit einander eingehen, z. B. Nichtmetalle (besonders Oxygenoide) mit Metallen, Säuren mit Basen. Ebenso ist nun aber auch das Vereinigungsstreben bei den einzelnen Körpern der Gruppen verschieden gross, z. B. das Vereinigungsstreben zwischen einem gewissen Oxygenoide und einem gewissen Metalle grösser als zwischen demselben Oxygenoide und einem anderen Metalle, oder das Vereinigungsstreben zwischen einer bestimmten Säure und einer bestimmten Base schwächer, als zwischen derselben Säure und einer anderen Base. Bringt man nun zu einer Verbindung zweier Körper, sie mag $A + B$ bezeichnet werden, einen dritten Körper, D, so wird keine Zersetzung der Verbindung $A + B$ erfolgen, wenn das Vereinigungsstreben zwischen A und B grösser ist, als zwischen A und D oder B und D. Ist aber z. B. das Vereinigungsstreben zwischen A und D grösser als zwischen A und B, so wird A das B verlassen und sich mit D verbinden, das B wird gleichsam durch D aus seiner Verbindung mit A abgeschieden, ausgetrieben, deplacirt, es wird frei, wie man sagt:

$$\begin{matrix} A + B \\ \quad D \end{matrix} \quad \text{geben:} \quad \begin{matrix} A + D \\ \quad B \end{matrix}$$

Das D tritt, wie man sieht, an die Stelle von B, es wird dem B substituirt, und man nennt deshalb eine auf solche Weise bewirkte Zersetzung einer Verbindung, eine Zersetzung durch Substitution. Die früheren Chemiker nannten solche Zerlegungen, Zerlegungen durch einfache Wahlverwandtschaft; das A kann in unserm Falle gleichsam wählen, ob es mit B verbunden bleiben oder sich mit D verbinden will.

Ganz ähnlich ist natürlich die Zerlegung, wenn B und D ein stärkeres Vereinigungsstreben zu einander haben, als B und A; es entsteht eine Verbindung von B und D, das A wird frei, wird ausgeschieden:

$$\begin{matrix} A + B \\ D \quad \end{matrix} \quad \text{geben:} \quad \begin{matrix} D + B \\ A \quad \end{matrix}$$

Beispiele werden die Sache noch mehr verdeutlichen. Erhitzt man Zinnober, der wie wir wissen, eine Verbindung von Quecksilber und Schwefel ist, in dem kleinen, Fig. 1, Seite 6, abgebildeten Glasapparate, so bleibt derselbe unverändert Zinnober, weil die Verbindung der beiden Elemente durch Erhitzen nicht aufgehoben wird. Vermischt man aber den Zinnober mit Eisenfeilspänen (etwa mit dem dritten Theile seines Gewichts) und erhitzt man dies Gemisch in der kleinen Retorte, so fliesst metallisches Quecksilber in Tropfen in die Vorlage, ein Beweiss, dass

[1]) Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869.

der Zinnober zerlegt wird, das Quecksilber aus demselben abgeschieden, in Freiheit gesetzt wird. Da nämlich das Vereinigungsstreben zwischen Eisen und Schwefel grösser ist, als zwischen Quecksilber und Schwefel, so verlässt der Schwefel das Quecksilber und verbindet sich mit dem Eisen; die Verbindung bleibt in der Retorte zurück, das freigewordene Quecksilber verdampft bei der hohen Temperatur und die Dämpfe verdichten sich im Halse der Retorte:

Eisen Quecksilber + Schwefel	geben:	Quecksilber Eisen + Schwefel.

Stellt man in die Lösung eines Silbersalzes, z. B. des bekannten Höllensteins, der salpetersaures Silber, d. h. eine Verbindung von Stickstoff, Sauerstoff und Silber ist, einen Kupferstab oder einen Streifen Kupferblech, so wird alles Silber des Silbersalzes abgeschieden und Kupfer tritt an Stelle des Silbers, es entsteht ein Kupfersalz (salpetersaures Kupfer):

Silber + (Sauerstoff + Stickstoff) Kupfer	geben:	Kupfer + (Sauerstoff + Stickstoff) Silber.

Die Abscheidung oder, wie man sagt, die Ausfällung des Silbers erfolgt, weil Kupfer ein grösseres Vereinigungsstreben zu der Elementgruppe Sauerstoff und Stickstoff besitzt als Silber. Da die Lösung des Silbersalzes farblos ist, die Lösung des Kupfersalzes aber blau, so entsteht aus der farblosen Flüssigkeit allmälig eine blaue Flüssigkeit.

Stellt man in die Lösung eines Kupfersalzes, z. B. des bekannten Kupfervitriols (schwefelsaures Kupfer) einen blanken Eisenstab, so wird das Kupfer abgeschieden, gefällt, das Eisen tritt an seine Stelle[1]):

Kupfer + (Sauerstoff + Schwefel) Eisen	geben:	Eisen + (Sauerstoff + Schwefel) Kupfer.

Da die entstehende Eisensalzlösung nur schwach grünlich gefärbt ist, so verliert die Flüssigkeit mit der Ausfällung des Kupfers die blaue Farbe.

Bei den eben beschriebenen Zersetzungen scheint es, als ob sich das Kupfer in Silber, das Eisen in Kupfer verwandle und in der That glaubte man dies früher; die älteren Chemiker sprachen von in der Natur vorkommenden Wassern, durch welche eingelegtes Eisen in Kupfer verwandelt werde.

Mengt man Bleiglätte, welche eine Verbindung von Blei mit Sauerstoff (Bleioxyd) ist, mit $^1/_8$ Kohlenpulver und erhitzt man das Gemenge in einem Tiegel bis zum Schmelzen, so erhält man metallisches Blei. Der Kohlenstoff verbindet sich nämlich mit dem Sauerstoffe der Bleiglätte zu einer luftförmigen Verbindung, welche aus dem Tiegel entweicht, das abgeschiedene Blei schmilzt im Tiegel zusammen:

Kohlenstoff Blei + Sauerstoff	geben:	Kohlenstoff + Sauerstoff Blei.

[1]) Aus Gründen, die für den Augenblick gleichgültig sind, setze man der Kupfersalzlösung ein paar Tropfen Schwefelsäure hinzu.

Bringt man in einen Glascylinder, worin sich das gasförmige Element Chlor befindet, Fliesspapier, das mit erwärmtem Terpentinöl benetzt und, mehrfach übereinander geschlagen, an einem hakenförmigen Drahte aufgehängt ist, so zeigt sich eine Feuererscheinung, der Cylinder beschlägt mit Russ und Russflocken steigen empor. Das Terpentinöl ist die Verbindung der beiden Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff; diese Verbindung wird durch das Chlor zersetzt, weil das Vereinigungsstreben zwischen Chlor und Wasserstoff ausserordentlich gross ist, der Kohlenstoff wird abgeschieden:

Wasserstoff + Kohlenstoff	geben:	Wasserstoff + Chlor
Chlor		Kohlenstoff.

Setzt man zu einer Auflösung von Jodkalium etwas in Wasser gelöstes Chlor (Chlorwasser), so bräunt sich sofort die Flüssigkeit, indem das Chlor sich mit dem Kalium verbindet und das Jod frei wird. Hat man zu der Auflösung des Jodkaliums vorher etwas Stärkekleister gesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit schön tiefblau, indem freies Jod die Eigenschaft besitzt, mit Stärkekleister eine blaue Verbindung zu geben:

Jod + Kalium	geben:	Chlor + Kalium
Chlor		Jod.

Man pflegt diejenigen Körper, welche bei diesen Zersetzungen andere Körper verdrängen, indem sie deren Platz einnehmen, die stärkeren oder kräftigeren zu nennen. Das Chlor ist also danach ein kräftigeres Halogen als Jod, da es dies aus seinen Verbindungen abscheiden, frei machen, austreiben kann.

Zersetzungen durch Vertretung werden sehr oft ausgeführt; die Abscheidung von Körpern aus Verbindungen geschieht sehr gewöhnlich durch Vertretung, so z. B. die Abscheidung der Metalle aus ihren Erzen und man erkennt, dass die Zersetzung stets die Folge der Bildung einer neuen chemischen Verbindung ist, dass der Zersetzungsprocess stets von einem Vereinigungsprocesse begleitet ist.

Wenn der Körper, welcher durch einen andern Körper, aus einer Verbindung abgeschieden wird, sich mit diesem Körper ebenfalls verbinden kann, so verbindet er sich mit diesem, es entstehen also zwei neue Verbindungen, $A + B$ und D geben $A + D$ und $B + D$. Man kann dann natürlich sagen, die Zersetzung ist die Folge der Neigung beider Körper sich mit dem dritten Körper zu verbinden. Erhitzt man z. B. die Verbindung eines Metalls mit Schwefel in einem Strome Chlorgas, so verbindet sich das Metall mit Chlor und der deplacirte Schwefel ebenfalls:

Metall + Schwefel	geben:	Chlor + Schwefel
Chlor		Metall + Chlor.

Aehnlich ist der Process, wenn Chlor, Brom, Jod, Schwefel auf Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff wirken.

Kommt zu einer Verbindung, sie mag wiederum $A + B$ heissen, nicht ein dritter Körper, D, allein, sondern eine Verbindung von D mit einem andern Körper, also z. B. eine Verbindung $C + D$, und ist das Vereinigungsstreben zwischen A und D grösser als zwischen A und B,

so entsteht die neue Verbindung $A + D$, und die in Folge davon frei gewordenen Körper B und C vereinigen sich ebenfalls; es bilden sich daher zwei neue Verbindungen:

$$\begin{matrix} A + B \\ C + D \end{matrix} \text{ geben: } \begin{matrix} A + D \\ C + B \end{matrix}.$$

Selbstverständlich kann die Zersetzung auch das Resultat des stärkeren Vereinigungsstrebens zwischen C und B sein, oder durch das Vereinigungsstreben zwischen diesen befördert werden. Man nennt solche Zersetzungen: Zersetzungen in Folge wechselseitiger Vertretung, wechselseitiger Substitution, kurz und bündig, Wechselzersetzungen oder Tauschzersetzungen. Es wechseln, tauschen dabei stets zwei Verbindungen ihre Bestandtheile gegenseitig aus. Früher hiessen Zersetzungen der fraglichen Art, Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft veranlasst, oder sich kreuzende Zersetzungen, weil man dieselben gewöhnlich auf folgende Weise veranschaulichte:

$$\begin{matrix} A + B \\ \times \\ C + D. \end{matrix}$$

Wechselzersetzungen kommen ausserordentlich häufig vor und sind eins der gewöhnlichsten Mittel zur Darstellung von Verbindungen. Leicht verständliche Beispiele lassen sich auch hier anführen.

Löst man z. B. 5 Theile der Verbindung von Kalium und Jod, welche Jodkalium genannt wird, und 4 Theile der Verbindung von Quecksilber und Chlor, welche man Quecksilberchlorid nennt, jede für sich, in Wasser auf, so erhält man zwei farblose Lösungen, da beide Verbindungen ungefärbt sind. Giesst man die beiden Lösungen zusammen, so scheidet sich ein pulveriger Körper aus, der Anfangs gelb ist, sehr bald aber prächtig scharlachroth wird. Dieser neue Körper ist die durch Wechselzersetzung entstandene Verbindung von Quecksilber und Jod; die zugleich entstandene Verbindung von Kalium und Chlor bleibt in der Flüssigkeit gelöst:

$$\begin{matrix} \text{Kalium} & + \text{Jod} \\ \text{Quecksilber} & + \text{Chlor} \end{matrix} \text{ geben: } \begin{matrix} \text{Kalium} & + \text{Chlor} \\ \text{Quecksilber} & + \text{Jod.} \end{matrix}$$

Es vertauschen bei dem Processe Kalium und Quecksilber, oder Chlor und Jod die Plätze.

Vermischt man Lösungen der beiden Salze, welche salpetersaures Blei (Stickstoff + Sauerstoff + Blei) und chromsaures Kalium (Chrom + Sauerstoff + Kalium) heissen, so fällt ein gelber unlöslicher Körper nieder, welcher chromsaures Blei (Chromgelb) ist, und in der Flüssigkeit befindet sich salpetersaures Kalium (Salpeter):

$$\begin{matrix} \text{Kalium} & + (\text{Chrom} & + \text{Sauerstoff}) \\ \text{Blei} & + (\text{Stickstoff} & + \text{Sauerstoff}) \end{matrix} \text{ geben: } \begin{matrix} \text{Kalium} & + (\text{Stickstoff} & + \text{Sauerstoff}) \\ \text{Blei} & + (\text{Chrom} & + \text{Sauerstoff}) \end{matrix}$$

Giebt man zu der Lösung des salpetersauren Bleis Schwefelsäure (Schwefel + Sauerstoff + Wasserstoff), so tauscht sich das Blei des Bleisalzes gegen den Wasserstoff der Schwefelsäure aus, es entsteht Salpetersäure und schwefelsaures Blei:

Wasserstoff + (Schwefel + Sauerstoff)	geben:	Blei	+ (Schwefel + Sauerstoff)
Blei + (Stickstoff + Sauerstoff)		Wasserstoff	+ (Stickstoff + Sauerstoff)

Das schwefelsaure Blei ist weiss, in Wasser unlöslich, es fällt daher als weisses Pulver nieder. Aus zwei klaren, farblosen Flüssigkeiten ist also eine milchicht trübe entstanden.

Gibt man zu der Lösung des schon früher erwähnten Kupfervitriols, der, wie gesagt, eine Schwefelsäure ist, in welcher der Wasserstoff durch Kupfer ersetzt ist, eine Lösung von Natriumhydroxyd, der Verbindung von Natrium mit Wasserstoff und Sauerstoff, so tauschen sich Kupfer und Natrium gegenseitig aus, es entsteht schwefelsaures Natrium und (unlösliches) Kupferhydroxyd:

Natrium + (Sauerstoff + Wasserstoff)	geben:	Kupfer	+ (Sauerstoff + Wasserstoff)
Kupfer + (Sauerstoff + Schwefel)		Natrium	+ (Sauerstoff + Schwefel)

Substitutionszersetzungen und namentlich Wechselzersetzungen gehen immer mit bemerkenswerther Leichtigkeit vor sich, wenn die beiden Verbindungen in Lösungen zusammentreffen, und das Auftreten der neuen Verbindungen überrascht den Uneingeweihten ausserordentlich [1]).

Zersetzungen durch Vertretung und Wechselzersetzungen erfolgen auf beschriebene Weise nur vollständig, wenn der abgeschiedene Körper wegen Unlöslichkeit oder Verflüchtigung unfähig wird, chemisch zu wirken, oder wenn die Bestandtheile der entstandenen Verbindung aus gleichem Grunde chemisch unwirksam werden. Die Zersetzung des salpetersauren Bleis durch Schwefelsäurehydrat erfolgt so vollständig wie oben angegeben deshalb, weil das Salz, welches das Blei mit der Schwefelsäure bildet, unlöslich ist, das Blei daher durch die Schwefelsäure aus der Flüssigkeit entfernt wird und weil das in der Flüssigkeit entstandene Salpetersäurehydrat nicht auf die unlösliche Verbindung wirkt. Nimmt man, anstatt des salpetersauren Bleis, ein Salpetersäure-Salz, dessen Base mit Schwefelsäure kein unlösliches Salz bildet, z. B. salpetersaures Natrium, so entstehen zwar ebenfalls schwefelsaures Natrium und Salpetersäurehydrat, aber die Zersetzung ist nicht vollständig, so lange das Salpetersäurehydrat in der Flüssigkeit bleibt. Die beiden Säuren, Schwefelsäure und Salpetersäure, theilen sich gleichsam in die vorhandene Base, das Natrium; die Flüssigkeit enthält vier Verbindungen, nämlich Salpetersäurehydrat und Schwefelsäurehydrat, salpetersaures Natrium und schwefelsaures Natrium. Verdampft man aber die Flüssigkeit, so geht das Salpetersäurehydrat weg, weil es flüchtig ist, die Schwefelsäure gewinnt dadurch die Oberhand, sie wirkt auf einen anderen Theil von Salpetersäure-

[1]) Man kann hier das bekannte Kunststück der Taschenspieler zeigen, bei welchem scheinbar aus einer Flasche ganz verschiedene Flüssigkeiten ausgegossen werden. In die Flasche kommt eine sehr verdünnte Lösung von Eisenchlorid, die man durch Zugeben von einigen Tropfen Schwefelsäure ganz farblos machen kann. In verschiedene Gläser bringt man nun einige Tropfen der folgenden Lösungen: in das eine Glas eine Lösung von Rhodankalium, in das zweite eine Lösung von Gerbsäure, in das dritte eine Lösung von Blutlaugensalz, in das vierte eine Lösung von Antimonchlorid. Schenkt man nun aus der Flasche die farblose Flüssigkeit in das erste Glas, so entsteht eine rothe Flüssigkeit (Rothwein, Blut), in dem zweiten Glase bekommt man schwarze Tinte, in dem dritten blaue Tinte, in dem vierten Milch. Man mache aufmerksam, dass hier Zersetzungen stattfinden und neue Verbindungen entstehen.

Salz zersetzend, es entsteht ein neuer Antheil Salpetersäurehydrat, der beim Verdampfen auch weggeht, und so kann endlich durch die Schwefelsäure das ganze vorhandene Salpetersäure-Salz zersetzt werden.

Die oben beschriebene Wechselzersetzung zwischen Jodkalium und Quecksilberchlorid findet vollständig statt, weil die Verbindung des Jods mit Quecksilber unlöslich ist, sich ausscheidet, ihre Bestandtheile der Flüssigkeit entzogen werden, nicht mehr wirken können. Vermischt man die Lösung von Jodkalium mit einer Lösung von Chlornatrium (Kochsalz), so bleibt sie klar und farblos wie zuvor, scheinbar unverändert. Die Flüssigkeit enthält aber nun vier Verbindungen, nämlich:

Kalium + Chlor
Natrium + Chlor
Kalium + Jod
Natrium + Jod.

Nur wenn eine der entstandenen Verbindungen Kalium + Chlor oder Natrium + Jod unlöslich wäre, sich ausschiede, würde die Zersetzung vollständig erfolgen. Da dies nicht der Fall, theilen sich die beiden vorhandenen Metalle, Kalium und Natrium, in die beiden vorhandenen Halogene, Chlor und Jod.

Es war Berthollet, welcher zuerst den chemischen Vorgang beim Zusammenbringen verschiedener Verbindungen aus diesem Gesichtspunkte betrachtete und den Einfluss der Löslichkeit und Unlöslichkeit der Körper auf den Vorgang hervorhob.

Das von ihm aufgestellte quantitative Theilungsgesetz hat sich aber nicht als ganz richtig herausgestellt. Erst Thomsen und Guldberg haben hierfür den richtigen Ausdruck gefunden (vergl. S. 337 u. 338).

Man kann jede vollständige Zersetzung durch Vertretung, und jede vollständige Wechselzersetzung vorhersehen und vorhersagen, wenn man die Löslichkeit oder Unlöslichkeit, Flüchtigkeit oder Nichtflüchtigkeit der Körper kennt. Solche Zersetzungen werden immer eintreten, wenn Körper in Lösungen zusammengebracht werden, welche Bestandtheile enthalten, die mit einander eine unlösliche Verbindung eingehen oder wenn der abgeschiedene Körper, oder die neu entstandene Verbindung, auf andere Weise entfernt und ausser Thätigkeit gesetzt wird. Es gibt für den praktischen Chemiker kaum etwas Wichtigeres, als die Löslichkeit, Unlöslichkeit, Flüchtigkeit und Nichtflüchtigkeit der Körper zu kennen.

Der Wechselzersetzung ganz ähnlich ist die Zersetzung einer Verbindung durch Einwirkung zweier Körper, die nicht, wie bei der Wechselzersetzung, mit einander verbunden sind; das Resultat ist dasselbe:

$$\begin{matrix} A + B \\ C \text{ und } D \end{matrix} \text{ geben: } \begin{matrix} A + D \\ C + B. \end{matrix}$$

Aus der Verbindung des Siliciums mit Sauerstoff, der Kieselsäure, lässt sich der Sauerstoff nicht durch Chlor, das Silicium nicht durch Kohlenstoff deplaciren, weil das Vereinigungsstreben zwischen Silicium und Sauerstoff grösser ist als zwischen Silicium und Chlor oder Kohlenstoff und Sauerstoff

$$\text{Silicium} + \left.\begin{matrix} \text{Sauerstoff} \\ \text{Chlor} \end{matrix}\right\} \text{ keine Zersetzung;}$$

Silicium + Sauerstoff
Kohlenstoff } keine Zersetzung.

Lässt man aber Chlor und Kohlenstoff, beide, einwirken, so erfolgt Zersetzung:

Silicium + Sauerstoff Kohlenstoff und Chlor	geben:	Silicium + Chlor Kohlenstoff + Sauerstoff.

Was also jeder der Körper für sich nicht zu leisten vermag, vermögen sie gemeinschaftlich zu leisten; neben dem Vereinigungsstreben zwischen Silicium und Chlor wirkt das Vereinigungsstreben zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff.

Das Chlor ist unter gewöhnlichen Umständen nicht im Stande, dem Wasser (Wasserstoff + Sauerstoff) den Wasserstoff zu entziehen, obgleich das Vereinigungsstreben zwischen Chlor und Wasserstoff sehr bedeutend ist; sobald aber gleichzeitig ein Körper vorhanden ist, mit dem sich der Sauerstoff des Wassers verbinden kann, so erfolgt die Zersetzung des Wassers.

Man glaube nicht, dass im Vorstehenden alle Fälle der beim Zusammentreffen von Verbindungen mit Elementen oder anderen Verbindungen eintretenden Zersetzungen erschöpft seien; im Gegentheil, die aufgeführten Fälle sind nur einige wenige, häufiger und allgemeiner vorkommende von den möglichen zahllosen Fällen. Die verschieden starke Neigung der Körper — Elemente oder Verbindungen — sich mit einander zu vereinigen, veranlasst auf die mannigfaltigste Weise Zersetzungen und Bildungen, wenn Verbindungen mit anderen Verbindungen oder mit Elementen zusammenkommen. Die Bestandtheile der Verbindungen gruppiren sich mit den Bestandtheilen anderer Verbindungen, oder mit Elementen zu neuen Verbindungen.

Nur einen Fall wollen wir hier noch besonders hervorheben, das Resultat, welches sich oft zeigt, wenn kräftige Säuren, Basen oder überhaupt Substanzen von kräftigem chemischem Einwirkungsvermögen mit Körpern zusammentreffen, mit denen sie sich nicht direct verbinden. Bringt man z. B. Schwefelsäure mit Papier, Zucker, überhaupt mit den sogenannten Kohlehydraten zusammen, so werden dieselben verkohlt, d. h. sie zerfallen in Kohle und Wasser, welch letzteres zu der Schwefelsäure hinzutritt. Man sagt hier, die Schwefelsäure, welche eine grosse Neigung hat, Wasser aufzunehmen, veranlasse, dass aus dem Papier, Zucker, die an und für sich nicht das Wasser als solches, sondern nur die Elemente desselben enthalten, Wasser gebildet werde und nennt diese Art der Wirkung die prädisponirende Verwandtschaft. Es ist aber klar, dass dies Wort nur eine Umschreibung für ein nicht erklärtes ist und dass bei näherem Studium der Wirkung solcher Substanzen eine rationellere Erklärung sich herausstellen wird. In der That haben denn auch viele Fälle, bei denen man früher eine prädisponirende Wirkung annahm, eine andere Erklärung gefunden.

Die Zersetzungen, welche sich auf das verschieden starke Vereinigungsstreben der Körper gründen, sind die in der Chemie am häufigsten vorkommenden Zersetzungen; auch Zersetzungen durch hohe Temperatur werden häufig genug ausgeführt und in manchen Fällen Zersetzungen durch

Galvanismus. Andere Mittel und Ursachen, welche die Zersetzung von Verbindungen veranlassen, sind von beschränkterer Wirkung, kommen deshalb nur in vereinzelten Fällen vor.

Das Licht, das Sonnenlicht vorzüglich, übt auf manche Verbindungen eine zersetzende Wirkung aus und unterstützt bisweilen die zersetzende Wirkung anderer Körper. Die farblose Verbindung von Silber und Chlor wird am Lichte dunkel, in Folge von Zersetzung. Chlor, welches bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser (Wasserstoff + Sauerstoff) nicht zu zersetzen vermag, verbindet sich im Sonnenlichte mit dem Wasserstoff des Wassers und macht dessen Sauerstoff frei. Die bekannteste zersetzende Wirkung des Lichtes ist die, auf welche sich die Kunst der Photographie gründet. Alle Körper, auf welche das Licht zersetzend einwirkt, werden gegen das Licht geschützt aufbewahrt, z. B. in schwarzen Gläsern. Wie die Wärme übt das Licht bisweilen auch einen verbindenden Einfluss aus; Chlor und Wasserstoff vereinigen sich im Dunkeln nicht, wohl aber im Lichte, im directen Sonnenlichte sogar mit der grössten Heftigkeit, unter Explosion.

Es gibt Körper, welche, ohne dass sie selbst in Verbindungen eingehen, nur durch ihre Gegenwart, die Zersetzung mancher Verbindungen veranlassen oder fördern und ebenso die chemische Vereinigung mancher Körper herbeiführen, man nennt solche Körper Contactsubstanzen. Stärkemehl gibt bekanntlich Kleister, wenn es mit Wasser gekocht wird; setzt man aber dem Wasser etwas Schwefelsäure zu, so entsteht beim anhaltenden Kochen aus dem Stärkemehl eine Zuckerart. Die Schwefelsäure verwandelt also das Stärkemehl in Zucker; sie bleibt dabei ganz unverändert, wirkt, wenigstens scheinbar, nur durch ihre Gegenwart. Die Art und Weise, wie die Contactsubstanzen wirken, ist noch dunkel; es ist besser, dies einzugestehen, als ungenügende Erklärungen zu geben. Oft scheinen vorübergehend Verbindungen zu entstehen. Berzelius leitet die Wirkung von einer besonderen, den Contactsubstanzen innewohnenden Kraft ab, welche er katalytische Kraft nannte (vergl. das Nähere hierüber S. 248 und 250).

Als zersetzende Wirkungen pflegt man wohl auch die sogenannten Flächenwirkungen zu betrachten. Körper, welche eine grosse Oberfläche in kleinem Raume haben, nämlich poröse Körper, wie Holzkohle, Knochenkohle, nehmen aus Lösungen manche gelöste Stoffe weg. Wenn man z. B. gefärbte Flüssigkeiten mit Kohlenpulver schüttelt, so werden sie mehr oder weniger, oft vollständig entfärbt. Aus einer Lösung des Kalks in Wasser nimmt Knochenkohle den Kalk weg.

Auch die Wirkungen durch Dialyse reihen sich hier an. Man versteht unter Dialyse die durch feuchte Membranen bewirkte Trennung verschiedener Körper von einander. Bringt man in ein Gefäss, dessen Boden aus Thierblase oder Pergamentpapier besteht, eine Lösung verschiedener Körper und hängt oder stellt man das Gefäss in ein Gefäss mit oft zu erneuerndem Wasser, so gehen manche von den gelösten Körpern durch die Thierblase oder das Pergamentpapier hindurch in das Wasser über, andere nicht oder doch in weit geringer Menge. Zu den ersteren, den durchgehenden Körpern, gehören die krystallisirenden Körper (die Krystalloide), zu den anderen die nicht krystallisirenden (die Colloide); man vermag also durch Dialyse beide Classen von Körpern von einander zu trennen.

Aehnlich wie gelöste Körper durch Dialyse können gasförmige Körper durch Atmolyse von einander getrennt werden. Bringt man zwei verschieden schwere Gase, z. B. Luft und Sauerstoff, über einander, so dass das schwere Gas sich unterhalb des leichteren befindet, so bleiben keineswegs die Gase in diesem Zustand, z. B. so wie das leichtere Oel sich oberhalb des schwereren Wassers absetzt, sondern beide Gase mischen sich nach einiger Zeit vollständig oder, wie man sagt, sie diffundiren, es findet Diffusion der Gase statt. Aber die Schnelligkeit, mit der eine vollständige Mischung der Gase, eine vollständige Diffusion stattfindet, ist nicht für alle Gase die gleiche, sondern ist abhängig von dem specifischen Gewicht der Gase. Die Diffusion findet nicht allein bei unmittelbarer Berührung verschiedener Gase, sondern auch dann statt, wenn beide durch poröse Platten, z. B. durch unglasirte Thonplatten oder durch Gypsplatten, getrennt sind. Verschliesst man z. B. das obere Ende einer Glasröhre mit einer dünnen Gypsplatte und füllt die Röhre, während deren unteres Ende in Wasser taucht, mit Wasserstoff, so entweicht beim Unterbrechen des Gaszuleitens der Wasserstoff so schnell durch die Gypsplatte, dass das Wasser einige Zoll in der Glasröhre emporsteigt[1]). Graham, der die Diffusionserscheinungen zuerst gründlich untersuchte, fand, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten sich umgekehrt verhalten wie die Quadratwurzeln der specifischen Gewichte. Der Wasserstoff ist z. B. 16mal leichter als Sauerstoff, folglich diffundirt er 4mal schneller als letzterer. Es wird dies aus folgender kleiner Tabelle, in welcher die Resultate der Theorie und Erfahrung verglichen sind, noch deutlicher werden:

	Specif. Gewicht.	Quadrat-wurzel des specif. Gew.	$\frac{1}{\sqrt{\text{spec. Gew.}}}$	Beobachtete Diffusionsgeschw. Luft = 1.
Wasserstoff	0·06926	0·2632	3·7794	3·83
Sumpfgas	0·559	0·7476	1·3375	1·344
Wasserdampf . . .	0·6235	0·7896	1·2664	—
Kohlenoxyd	0·9678	0·9837	1·0165	1·0149
Stickstoff	0·9713	0·9856	1·0147	1·0143
Aethylen	0·978	0·9889	1·0112	1·0191
Stickoxyd	1·039	1·0196	0·9808	—
Sauerstoff	1·1056	1·0515	0·9510	0·9487
Schwefelwasserstoff	1·1912	1·0914	0·9162	0·95
Stickoxydul	1·527	1·2357	0·8092	0·82
Kohlensäure	1·52901	1·2365	0·8087	0·812
Schwefeldioxyd . .	2·247	1·4991	0·6671	0·68

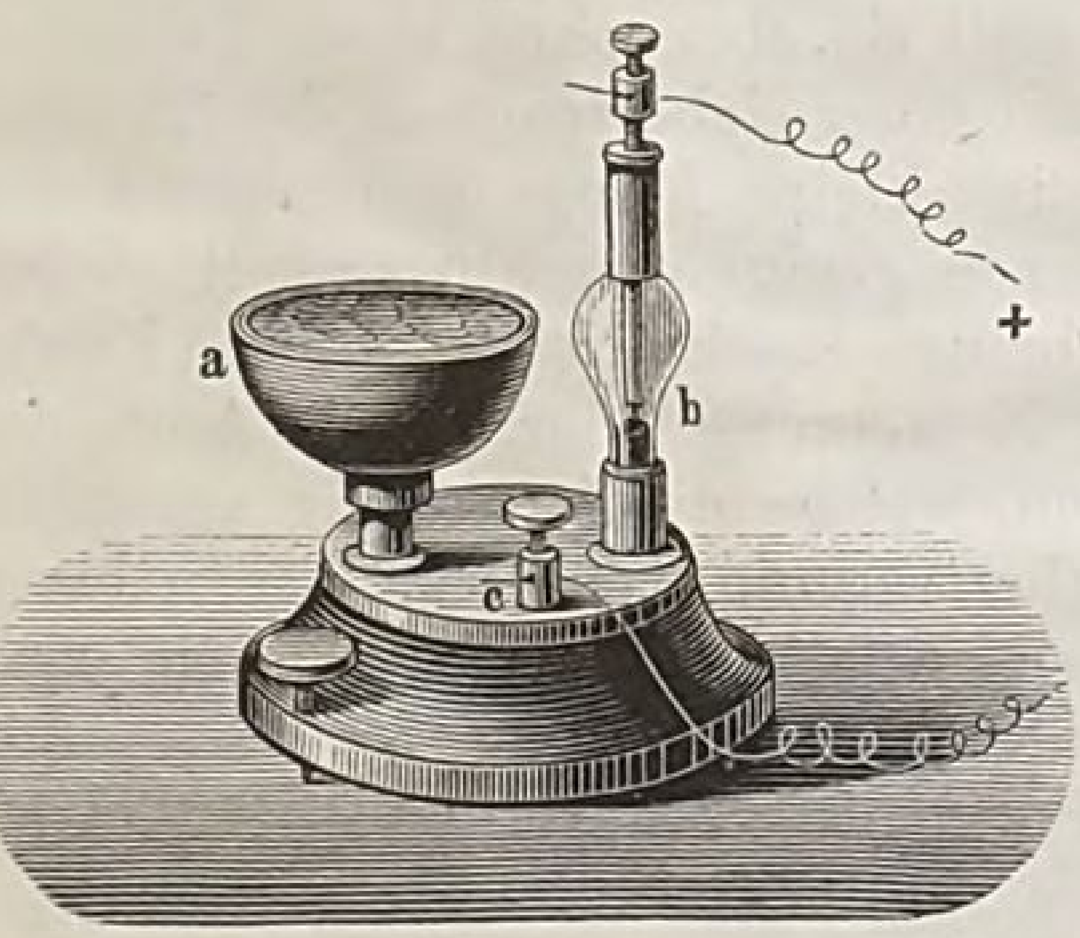
Leitet man danach einen Gasstrom, der verschiedene Gase enthält, durch ein Thonrohr, z. B. durch den langen Stiel einer holländischen Pfeife, so entweicht das leichtere Gas, während das schwerere zurückbleibt. Man kann dies dadurch demonstriren, dass man einen langsamen Strom eines Gemisches von Wasserstoff und Sauerstoff, wie man es bei der Elektrolyse des Wassers erhält (Knallgas), durch einen solchen Pfeifenstiel hindurchleitet. Während das Knallgas vor dem Durchleiten bei Annäherung einer

[1]) Der Versuch ist S. 132 ausführlich beschrieben.

Flamme unter heftiger Detonation zu Wasser verbrannte, ist es nachher nicht mehr entzündlich. Aller Wasserstoff ist entwichen und das Gas besteht nur noch aus Sauerstoff, was dadurch demonstrirt werden kann, dass ein glühender Holzspan in dem Gase sich entflammt.

Die verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit der Gase ist zur Constatirung der Anwesenheit leichter Gase in der Luft von Ansell praktisch nutzbar zu machen versucht. In den Kohlengruben sammelt sich häufig ein Gas an, welches mit Luft eine sehr explosive Mischung bildet und daher zu Explosionen resp. Verschüttung der Gruben Veranlassung gibt. Dasselbe (Grubengas, leichtes Kohlenwasserstoffgas) ist 1·81mal leichter als Luft und diffundirt daher im Verhältniss 134 : 100 schneller als diese. Bringt man in eine Atmosphäre, welche dieses Gas enthält, einen Apparat, in welchem über dem einen Schenkel eines mit Quecksilber gefüllten U-Rohres ein Gefäss mit porösen Wandungen angebracht ist, so wird in dies Gefäss von dem Grubengas diffundiren, dadurch ein Druck auf die Quecksilbersäule ausgeübt werden und es kann nun durch Steigen des Quecksilberfadens in dem einen Schenkel der U-Röhre ein galvanischer Strom geschlossen werden, in welchen eine elektrische Schelle eingeschaltet ist. Ein solcher Apparat ist in Fig. 2 abgebildet. Die gusseiserne hohle Halbkugel *a* ist durch eine luftdicht eingekittete Platte aus Thonzellenmasse verschlossen und durch ein U-förmiges Rohr mit der erweiterten Glasröhre *b*, in welcher der Quecksilberspiegel deutlich beobachtet werden kann, verbunden. Auf dem obern Theil der Glaskugel ist eine Messingfassung aufgekittet, in der ein Metallstift, welcher mit dem Pol einer galvanischen Batterie in Verbindung steht, mittelst einer feinen Schraube genau so eingestellt werden kann, dass er bei richtiger horizontaler Stellung des Apparats den Quecksilberspiegel beinahe berührt. Die eiserne U-Röhre steht mit einer Klemmschraube in metallischer Verbindung und gestattet so dem bei *c* eintretenden Strom zu dem Quecksilber zu gelangen. Sobald das Quecksilber in Folge des Diffusionsdruckes im Gefäss *a* nur im Geringsten in der Glasröhre *b* steigt, so schliesst sich der Strom und die an beliebiger Stelle in denselben eingeschaltete Schelle beginnt zu ertönen.

Fig. 2.



Es muss hier noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass der Durchgang von Gasen durch lange sehr feine Röhrchen (Haarröhrchen) anderen Gesetzen folgt, als denen der Diffusion. Bei diesem Durchgang, welcher Transpiration genannt wird, spielt die Reibung der Gase an der Wandung der Röhre eine hervorragende Rolle.

In der Chemie der organischen Körper stossen wir auf eine Classe von Zersetzungen, welche durch keine der vorgenannten Ursachen veranlasst werden. Es sind dies die Zersetzungen, welche man Gährung oder Fäulniss nennt. Sie werden durch lebende Wesen niederer Ordnung veranlasst, stehen mit der Entwickelung, überhaupt dem Lebens-

processe, solcher organisirter Wesen in Verbindung. Der ausgepresste Traubensaft geht bekanntlich sehr bald und ohne unser Zuthun in Gährung über, verwandelt sich allmälig in Wein. Die Ursache der Gährung sind gewisse Pilze, die auf den Weinbeeren vorkommen, beim Zerquetschen der Beeren in den Saft gelangen, sich hier auf Kosten der Bestandtheile des Saftes ausbilden, vermehren, und so die Zersetzung der Bestandtheile des Traubensaftes, namentlich des Zuckers, veranlassen.

Da die Keime, Sporen, Samen solcher niederer Organismen ausserordentlich verbreitet sind, auch in der Luft nicht fehlen, so treten Zersetzungen der fraglichen Art überall da ein, wo diese Keime ein für ihre Ausbildung günstiges Terrain finden. Speisen werden, namentlich zur Sommerzeit, bald sauer und übelriechend, die Milch wird beim Stehen sauer, Fleisch geht in stinkende Fäulniss über, Alles in Folge der Entwickelung von Organismen, die aus der Luft in die Speisen, die Milch, das Fleisch kommen. Das Schutzmittel gegen solche Verderbniss ist bekanntlich das Tödten der Organismen durch Erhitzen und Verhinderung des Eindringens solcher Organismen (Aufbewahrung der Speisen in zugelötheten Blechbüchsen).

Ehe man wusste, dass Organismen die Ursache der fraglichen Zersetzungen sind, nannte man solche Zersetzungen: spontane, freiwillige, von selbst erfolgende Zersetzungen, weil sie eben ohne unser Zuthun eintreten können. Später redete man von einer Uebertragung der Zersetzung eines Körpers auf andere Körper. Eine kleine Menge gährender Flüssigkeit kann die Gährung in einer anderen geeigneten Flüssigkeit einleiten, eine kleine Menge faulenden Blutes bringt rasch frisches Blut in Fäulniss; man sagt durch Uebertragung der Zersetzung oder durch Ansteckung. Wir wissen jetzt, dass die Organismen, welche die Zersetzung veranlassen, übertragen werden, und wo die Uebertragung von Organismen bis jetzt noch nicht nachgewiesen ist, wird sie wohl noch nachgewiesen werden. Man nennt die Substanzen, welche die genannten Gährungserscheinungen hervorrufen, F e r m e n t e (geformte Fermente); eines der bekanntesten derselben ist das Alkoholferment — die Hefe; auch das Essigferment. Von diesen Fermenten verschieden sind die ungeformten Fermente, welche wie die Contactsubstanzen nur durch ihre Gegenwart wirken und bei ihrer Wirkung selbst nicht verändert werden. Zu diesen gehört z. B. die Diastase, ein in dem gekeimten Getreide vorhandener Körper, welcher bei einer Temperatur von 50 bis 70^0 grosse Mengen von Stärke in Traubenzucker zu verwandeln vermag, und das Emulsin, ein in den Mandeln enthaltener eiweissartiger Körper, welcher das ebenfalls in den Mandeln enthaltene Amygdalin in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl überführt.

In den Betrachtungen über die chemische Vereinigung der Körper, über chemische Verbindungen, und über die Zersetzung chemischer Verbindungen ist das Gewicht der Körper bislang unbeachtet geblieben; zu diesem Gegenstande, dem wichtigsten und interessantesten der Chemie, wenden wir uns nun.

Die Zusammensetzung einer jeden chemischen Verbindung ist eine ganz bestimmte, unveränderliche, das heisst, jede chemische Verbindung enthält die Bestandtheile in einer gewissen, keinem Schwanken unterworfenen Menge. Nur weil dem so ist, lohnt es Zeit und Mühe, die Zusam-

mensetzung der Verbindungen genau zu ermitteln. Man pflegt die Zusammensetzung in Procenten auszudrücken, pflegt anzugeben, wie viele Gewichtstheile der einzelnen Bestandtheile in 100 Gewichtstheilen der Verbindung enthalten sind.

Der Zinnober, die otf erwähnte Verbindung von Quecksilber und Schwefel, besteht in 100 Gewichtstheilen (Pfunden, Lothen, Kilogrammen u. s. w.) stets aus:

86·2 Gewichtstheilen Quecksilber
13·8 Gewichtstheilen Schwefel
100,0.

Der Zinnober kommt in der Natur vor, er lässt sich auch künstlich darstellen und zwar auf sehr verschiedene Weise; mag aber der Zinnober natürlicher oder künstlicher sein und mag er dann auf diese oder jene Weise, von diesem oder jenem Chemiker bereitet sein, er hat nie eine andere Zusammensetzung, als die angegebene; aus Quecksilber und Schwefel entsteht eben nur dann Zinnober, wenn sich die beiden Elemente in dem Verhältnisse von 86,2 : 13,8 mit einander verbinden.

Die andere mehrfach erwähnte rothe Quecksilberverbindung, das Quecksilberoxyd, die Verbindung, welche beim Erhitzen in ihre Bestandtheile, Quecksilber und Sauerstoff, zerfällt (Seite *6*), enthält in 100 Theilen stets:

92·6 Quecksilber
7·4 Sauerstoff
100·0.

Die Verbindung kann auf verschiedene Weise dargestellt werden, hat aber, sie mag auf diese oder jene Weise dargestellt sein, immer dieselbe quantitative Zusammensetzung, enthält nie mehr, nie weniger als 92·6 Proc. Quecksilber und 7·4 Proc. Sauerstoff.

Die Verbindung des Eisens und Schwefels, welche beim Erhitzen von Eisenfeilspänen und Schwefelpulver entsteht (Seite *11*), sie heisst Schwefeleisen, besteht in 100 aus:

63·6 Eisen
36·4 Schwefel
100·0.

Das Wasser ist unabänderlich zusammengesetzt aus:

11·11 Wasserstoff
88·89 Sauerstoff
100·00,

es enthält auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff stets 8 Gewichtstheile Sauerstoff, 9 Pfund Wasser bestehen aus 1 Pfund Wasserstoff und 8 Pfund Sauerstoff.

Auch für die zusammengesetzteren Verbindungen gilt die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung; das Salz z. B., welches Salpeter heisst, besteht stets in 100 aus: 46·5 der Base Kali und 53·5 Salpetersäureanhydrid.

Es ist wohl überflüssig, darauf aufmerksam zu machen, denn ein Blick auf die mitgetheilten Zahlen zeigt es sofort, dass die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen ausserordentlich verschieden ist, dass die Verbindungen ihre resp. Bestandtheile nicht in demselben Gewichtsverhältnisse enthalten. Der Zinnober besteht aus 86·2 Quecksilber und 13·8 Schwefel, das Quecksilberoxyd besteht nicht auch aus 86·2 Quecksilber und 13·8 Sauerstoff, sondern aus 92·6 Quecksilber und 7·4 Sauerstoff, das Wasser aus 11·11 Wasserstoff und 88·89 Sauerstoff u. s. w.

Es drängt sich nun sofort die Frage auf: Gehen die Elemente, oder überhaupt die Körper, welche sich chemisch vereinigen können, stets nur eine Verbindung mit einander ein, oder sind sie im Stande sich in all und jedem Verhältnisse mit einander chemisch zu verbinden? Können z. B. Quecksilber und Schwefel nur Zinnober mit einander bilden, oder können aus Quecksilber und Schwefel noch unzählige andere Verbindungen entstehen?

Die Antwort auf die Frage lautet: weder das eine noch das andere findet statt; die Elemente vereinigen sich nicht in all und jedem Verhältnisse mit einander, eben so wenig vereinigen sie sich aber stets nur in einem einzigen Verhältnisse; sie gehen häufig mit einander mehrere Verbindungen ein. Dabei zeigt sich nun das höchst Bemerkenswerthe, dass dann die Gewichtsmengen der Bestandtheile der verschiedenen Verbindungen in einer höchst einfachen Beziehung zu einander stehen.

Ausser der rothen Verbindung von Quecksilber und Schwefel, welche Zinnober genannt wird und welche, wie wir eben gesehen haben, aus 86·2 Quecksilber und 13·8 Schwefel besteht, gibt es noch eine andere, eine schwarze Verbindung der beiden Elemente, welche aus 92·6 Quecksilber und 7·4 Schwefel zusammengesetzt ist. Vergleicht man die procentische Zusammensetzung des Zinnobers mit der procentischen Zusammensetzung der schwarzen Verbindung, so scheint nicht die mindeste auffallende Beziehung zwischen den Zahlen stattzufinden:

Zinnober	Schwarze Verbindung
86·2 Quecksilber	92·6 Quecksilber
13·8 Schwefel	7·4 Schwefel
100·0	100·0.

Ganz anders verhält es sich, wenn man berechnet, wie viel Schwefel in den beiden Verbindungen mit ein und derselben Menge Quecksilber, z. B. mit 100 Quecksilber, verbunden ist ($86·2 : 13·8 = 100 : x$ und $92·6 : 7·4 = 100 : x$); es springt dann sofort eine höchst interessante Beziehung der Zahlen zu einander in die Augen:

Zinnober	Schwarze Verbindung
100 Quecksilber	100 Quecksilber
16 Schwefel	8 Schwefel.

Die Menge des Schwefels, welche mit 100 Quecksilber verbunden ist, ist im Zinnober genau doppelt so gross, als die Menge von Schwefel, welche in der schwarzen Verbindung mit 100 Quecksilber verbunden ist, und es folgt daraus natürlich, dass in der schwarzen Verbindung auf 16 Schwefel

200 Quecksilber kommen, also doppelt so viel Quecksilber als im Zinnober auf 16 Schwefel kommt:

Zinnober	Schwarze Verbindung
100 Quecksilber	200 Quecksilber
16 Schwefel	16 Schwefel.

Ausser diesen beiden Verbindungen gibt es keine anderen Verbindungen von Quecksilber und Schwefel.

Wie bei den Verbindungen von Quecksilber und Schwefel verhält es sich nun bei allen chemischen Verbindungen. In den verschiedenen Verbindungen, die zwei Elemente mit einander eingehen, stehen die Gewichtsmengen des einen Elements, welche mit derselben Gewichtsmenge des andern Elements verbunden sind, in einem sehr einfachen Verhältnisse zu einander, das heisst, wenn sich Elemente in mehr als einem Verhältniss mit einander vereinigen können, so vervielfacht sich die Menge des einen Elements nach einfachen Zahlen oder nach sehr einfachen Brüchen; sie verdoppelt sich, verdreifacht sich, oder wird das Anderthalbfache, Drittehalbfache u. s. w.

Dies merkwürdige Gesetz wird das Gesetz der Multipeln genannt; es gilt ohne Ausnahme, nicht allein für die Elemente, sondern auch für die Verbindungen, welche Verbindungen eingehen können. Einige Beispiele werden es vollkommen klar machen.

Ausser der Verbindung des Eisens und Schwefels, welche wir kennen und welche aus 63·6 Eisen und 36·4 Schwefel besteht, gibt es noch eine andere Verbindung der beiden Elemente, ein anderes Schwefeleisen, das in der Natur häufig vorkommt und als Mineral den Namen Schwefelkies führt. Es besteht aus 46·6 Eisen und 53·4 Schwefel. Vergleicht man die procentische Zusammensetzung der beiden Verbindungen:

Erstes Schwefeleisen	Zweites Schwefeleisen
63·6 Eisen	46·6 Eisen
36·4 Schwefel	53·4 Schwefel
100·0	100·0

so lässt sich das Gesetz der Multipeln wiederum nicht erkennen; es wird aber augenblicklich sichtbar, wenn man von ein und derselben Gewichtsmenge des einen oder anderen Bestandtheils ausgeht, wenn man z. B. berechnet, wie viel Schwefel in den beiden Verbindungen mit derselben Menge von Eisen, wir wollen annehmen, mit 28 Eisen, verbunden ist:

Erstes Schwefeleisen	Zweites Schwefeleisen
28 Eisen	28 Eisen
16 Schwefel	32 Schwefel.

Man sieht, dass das zweite Schwefeleisen genau doppelt so viel Schwefel auf dieselbe Menge von Eisen enthält als das erste.

Eben der Umstand, dass das Gesetz der Multipeln aus der procentischen Zusammensetzung der Verbindungen nicht ohne weiteres sichtbar wird, ist die Ursache gewesen, dass es auch dann noch längere Zeit hindurch unerkannt blieb, als in Folge genauerer Untersuchungen über die Zusammensetzung der Verbindungen, das nöthige Material zur Erkennung

desselben vorhanden war. Dalton erkannte das herrliche Gesetz im Jahre 1807.

Ein schönes Beispiel für das Gesetz der Multipeln bieten die Verbindungen der zwei Elemente Stickstoff und Sauerstoff. Die beiden Elemente vereinigen sich chemisch in fünf Verhältnissen mit einander, das heisst, geben mit einander fünf verschiedene Verbindungen, welche wie folgt zusammengesetzt sind:

	1	2	3	4	5
Stickstoff . . .	63·63	46·66	36·84	30·43	25·93
Sauerstoff . .	36·36	53·34	63·16	69·57	74·07
	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

Niemand ist im Stande, aus der procentischen Zusammensetzung der fünf Verbindungen das Gesetz der Multipeln zu ersehen; berechnet man aber die Sauerstoffmengen, welche in den Verbindungen mit ein und derselben Gewichtsmenge Stickstoff vereinigt sind, so wird das Gesetz augenblicklich offenbar. Es ist dabei natürlich ganz gleichgültig, welche Gewichtsmenge Stickstoff man wählt, wir wollen die Gewichtsmenge 14 wählen:

	1	2	3	4	5
Stickstoff	14	14	14	14	14
Sauerstoff	8	16	24	32	40

Die Zahlen 8, 16, 24, 32, 40 stehen in dem Verhältnisse von 1:2:3:4:5; die zweite Verbindung enthält also auf dieselbe Menge Stickstoff zweimal so viel Sauerstoff als die erste Verbindung; die dritte Verbindung enthält dreimal so viel Sauerstoff als die erste u. s. f. Ausser diesen fünf Verbindungen gibt es keine andern Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff.

Das Wasser besteht, wie oben gesagt, aus 1 Gewichtstheil Wasserstoff und 8 Gewichtstheilen Sauerstoff. Es gibt noch eine zweite Verbindung der beiden Elemente, und nur noch diese, sie enthält auf ein Gewichstheil Wasserstoff, 16 Gewichtstheile Sauerstoff:

Wasser	Zweite Verbindung
1 Wasserstoff	1 Wasserstoff
8 Sauerstoff	16 Sauerstoff.

Ausser der rothen Verbindung des Quecksilbers mit Sauerstoff, dem rothen Quecksilberoxyd, gibt es noch eine schwarze Verbindung der beiden Elemente, ein schwarzes Quecksilberoxyd, und nur noch diese Verbindung, keine andere weiter. Die beiden Verbindungen haben folgende Zusammensetzung:

Rothes Oxyd	Schwarzes Oryd
100 Quecksilber	200 Quecksilber
8 Sauerstoff	8 Sauerstoff.

Für die zusammengesetzteren Verbindungen gilt, wie schon oben gesagt, das Gesetz der Multipeln ebenfalls. Die Base Kali kann mit der Verbindung,

welche Chromsäureanhydrid genannt wird, zwei Salze bilden; die Zusammensetzung der beiden Salze ist:

Erstes Salz	Zweites Salz
47·1 Kali	47·1 Kali
50·3 Chromsäureanhydrid	100·6 Chromsäureanhydrid.

Das zweite Salz enthält also doppelt soviel Anhydrid auf dieselbe Menge von Base, als das erste Salz.

Das Gesetz der Multipeln beweist, dass bei der chemischen Vereinigung der Körper, der einfachen und zusammengesetzten, gewisse Massen, Massenbeträge, Gewichtsmengen der Körper, als untheilbares Ganze auftreten, beweist, dass jeder Körper mit einem bestimmten Gewichte, mit einem bestimmten Massenbetrage, bei der chemischen Vereinigung thätig ist.

Wir haben gesehen, dass sich 100 Quecksilber und 200 Quecksilber mit 16 Schwefel chemisch verbinden; offenbar treten, also 100 Gewichtstheile Quecksilber 16 Gewichtstheilen Schwefel gegenüber, als eine untheilbare Gewichtsmenge, als eine untheilbare Masse Quecksilber auf. Weshalb liegt zwischen der Verbindung von 100 Quecksilber mit 16 Schwefel und der Verbindung von 200 Quecksilber mit 16 Schwefel keine andere Verbindung? Weshalb gibt es keine Verbindung von 101, 102, 110, 190 Quecksilber mit 16 Schwefel? Es lässt sich kein anderer Grund dafür finden, als der, dass 100 Quecksilber 16 Schwefel gegenüber eine untheilbare Masse Quecksilber sind. Die Zahlen 100 und 16 drücken selbstverständlich nur ein Verhältniss aus; es hätten eben so gut andere, entsprechende Zahlen gewählt werden können, z. B. 50 und 8, oder 25 und 4, oder 6·25 und 1; im letzteren Falle würde man sagen, mit 1 Gewichtstheil Schwefel vereinigen sich 6·25 Quecksilber und 12·5 (2 . 6·25) Quecksilber. Wir wollen aber die Zahlen 100 für Quecksilber und 16 für Schwefel beibehalten.

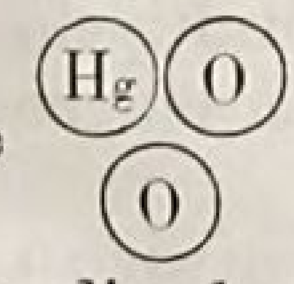
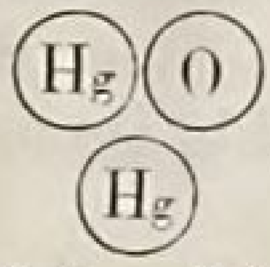
Begreiflich müssen auch 16 Schwefel, 100 Quecksilber gegenüber, das Gewicht einer im angegebenen Sinne untheilbaren Masse Schwefel sein, oder ein Multiplum, ein Vielfaches des Gewichts einer solchen Masse, denn das Gesetz der Multipeln gilt ja für Schwefel so gut wie für Quecksilber. Wir haben guten Grund zu glauben, dass 16 Schwefel, 100 Quecksilber gegenüber, das Gewicht der untheilbaren Masse Schwefel darstellen, nicht ein Multiplum, z. B. nicht das Zweifache des Gewichts einer solchen Masse Schwefel sind, welche dann natürlich 8 wiegen würde. Aus den Verbindungen des Schwefels mit Quecksilber ist dies nicht zu ersehen, weil es keine Verbindung der beiden Elemente gibt, welche mehr Schwefel enthält als der Zinnober, der aus 100 Quecksilber und 16 Schwefel besteht, aber aus den Verbindungen des Schwefels mit Eisen, deren Zusammensetzung oben mitgetheilt ist, lässt es sich erkennen, weil bei diesen ein Multiplum von 16 vorkommt. In dem ersten Schwefeleisen sind 16 Schwefel mit 28 Eisen verbunden, in dem zweiten Schwefeleisen sind 32 Schwefel, also 2 . 16 Schwefel mit 28 Eisen verbunden. Gäbe es eine schwefelreichere Verbindung des Quecksilbers mit Schwefel als der Zinnober ist, sie würde auf 100 Quecksilber auch 32 Schwefel, nämlich 2 . 16 Schwefel enthalten, dies lässt sich jetzt mit Sicherheit sagen.

Aus den Verbindungen des Schwefels mit Eisen stellt sich aber auch heraus, dass 28 Gewichtstheile, 16 Gewichtstheilen Schwefel gegenüber, dieselbe Bedeutung haben, welche 100 Quecksilber 16 Schwefel gegenüber haben, dass nämlich 28 Eisen das Gewicht der untheilbaren Masse Eisen repräsentiren.

Recht anschaulich wird die Bedeutung der Massen, welche die Gewichtsmengen: 100 Quecksilber, 28 Eisen, 16 Schwefel, bei der chemischen Vereinigung der drei Elemente haben, wenn man diesen Massen, diesen Gewichtsmengen, besondere Zeichen gibt. Bezeichnet man z. B. 100 Quecksilber mit (Hg) (Hydrargyrum), 28 Eisen mit (Fe) (Ferrum), 16 Schwefel mit (S), so stellt sich als die möglichst einfache Verbindung von Quecksilber und Schwefel die Verbindung (Hg)(S) dar, nämlich die Verbindung einer untheilbaren Masse Quecksilber mit einer untheilbaren Masse Schwefel. Sie ist der Zinnober. Die zweite, die quecksilberreichere Verbindung muss dann nothwendig: (Hg)(Hg)(S) sein, denn sie kann eben nur entstehen, indem sich mit dem Schwefel noch eine zweite untheilbare Masse Quecksilber verbindet. Ebenso verhält es sich mit den Verbindungen von Eisen und Schwefel; die einfachste Verbindung, das erste Schwefeleisen, ist: (Fe)(S); das zweite Schwefeleisen ist: (Fe)(S)(S).

In der rothen Verbindung des Quecksilbers mit Sauerstoff, dem rothen Quecksilberoxyde, sind mit 100 Quecksilber 8 Sauerstoff verbunden; es müssen daher 8 Sauerstoff, 100 Quecksilber gegenüber, eine untheilbare Masse, eine untheilbare Gewichtsmenge Sauerstoff sein, oder das Multiplum einer solchen. Man darf mit Recht das erste annehmen, denn in den Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff tritt ein Multiplum von 8 auf. Wir haben oben gesehen, dass das Wasser aus 1 Wasserstoff und 8 Sauerstoff, die zweite, sauerstoffreichere Verbindung aus 1 Wasserstoff und 16, also 2 . 8 Sauerstoff besteht. Gibt man den untheilbaren Massen Wasserstoff und Sauerstoff, also 1 Gewichtstheile Wasserstoff und 8 Gewichtstheilen Sauerstoff, die Zeichen (H) (Hydrogenium) und (O) (Oxygenium), so ist das Wasser (H)(O), die zweite Verbindung ist (O)(H)(O) und es leuchtet ein, dass zwischen der Verbindung von 1 Wasserstoff mit 8 Sauerstoff und der Verbindung von 1 Wasserstoff mit 16 Sauerstoff keine Verbindung liegen kann, denn 8 Sauerstoff sind eben, 1 Wasserstoff gegenüber, eine als untheilbar auftretende Gewichtsmenge. Eine Verbindung von 1 Wasserstoff mit 7 Sauerstoff, mit 9 Sauerstoff u. s. w. ist geradezu eine Unmöglichkeit.

Das rothe Quecksilberoxyd, die aus 100 Quecksilber und 8 Sauerstoff bestehende Verbindung, ist hiernach (Hg)(O); gäbe es eine sauerstoff-

reichere Verbindung der beiden Elemente, sie würde  sein, also doppelt soviel Sauerstoff als das rothe Oxyd enthalten, dies kann man mit Bestimmtheit sagen. Die schwarze Verbindung des Quecksilbers und Sauerstoffs, das schwarze Oxyd, welches auf 200 Quecksilber 8 Sauerstoff enthält, ist ; es entspricht der schwarzen Verbindung des Quecksilbers mit Schwefel, welche auf 200 Quecksilber 16 Schwefel enthält, wie das rothe Oxyd dem Zinnober entspricht, der aus 100 Quecksilber und 16 Schwefel besteht.

Stellen wir die im Vorigen für die Elemente Quecksilber, Eisen, Wasserstoff, Schwefel, Sauerstoff gebrauchten Zahlen zusammen, so entsteht die folgende Tabelle:

100	Quecksilber
28	Eisen
1	Wasserstoff
16	Schwefel
8	Sauerstoff

deren Zahlen die Gewichtsmengen, die Massen, der betreffenden Elemente ausdrücken, in denen und deren Multipeln sie sich mit einander verbinden. Wir sind zu diesen Zahlen gekommen, weil wir gesehen haben, dass sich 100 und 200 Quecksilber mit 16 Schwefel und 8 Sauerstoff verbinden, dass 28 Eisen mit 16 Schwefel und 32 Schwefel eine Verbindung eingehen, dass 1 Wasserstoff mit 8 und 16 Sauerstoff Verbindungen bildet.

Drücken die Zahlen der Tabelle wirklich die Gewichtsmengen der aufgeführten Elemente aus, in denen diese Elemente, oder in deren Multipeln diese Elemente sich chemisch mit einander vereinigen, so müssen die Zahlen auch Geltung haben für Verbindungen dieser Elemente, welche oben noch nicht besprochen sind, und man muss dann die Zusammensetzung dieser Verbindungen vorhersagen können. So ist es nun auch. Der Wasserstoff geht mit Schwefel eine Verbindung ein; die Verbindung besteht aus 1 Wasserstoff und 16 Schwefel, wie man es aus der Tabelle vorhersehen kann. Das Eisen kann sich mit Sauerstoff verbinden; die dem ersten Schwefeleisen entsprechende Verbindung enthält auf 28 Eisen 8 Sauerstoff. — Schwefel und Sauerstoff vereinigen sich in mehreren Verhältnissen mit einander, z. B. 16 Schwefel mit 8 Sauerstoff, mit 16 Sauerstoff, mit 24 Sauerstoff, also mit 8 und einem Multiplum von 8 Sauerstoff. — Der Stickstoff kommt nach dem, was Seite 38 über die Zusammensetzung der Verbindungen dieses Elements mit Sauerstoff gesagt, mit der Zahl 14 in die Tabelle.

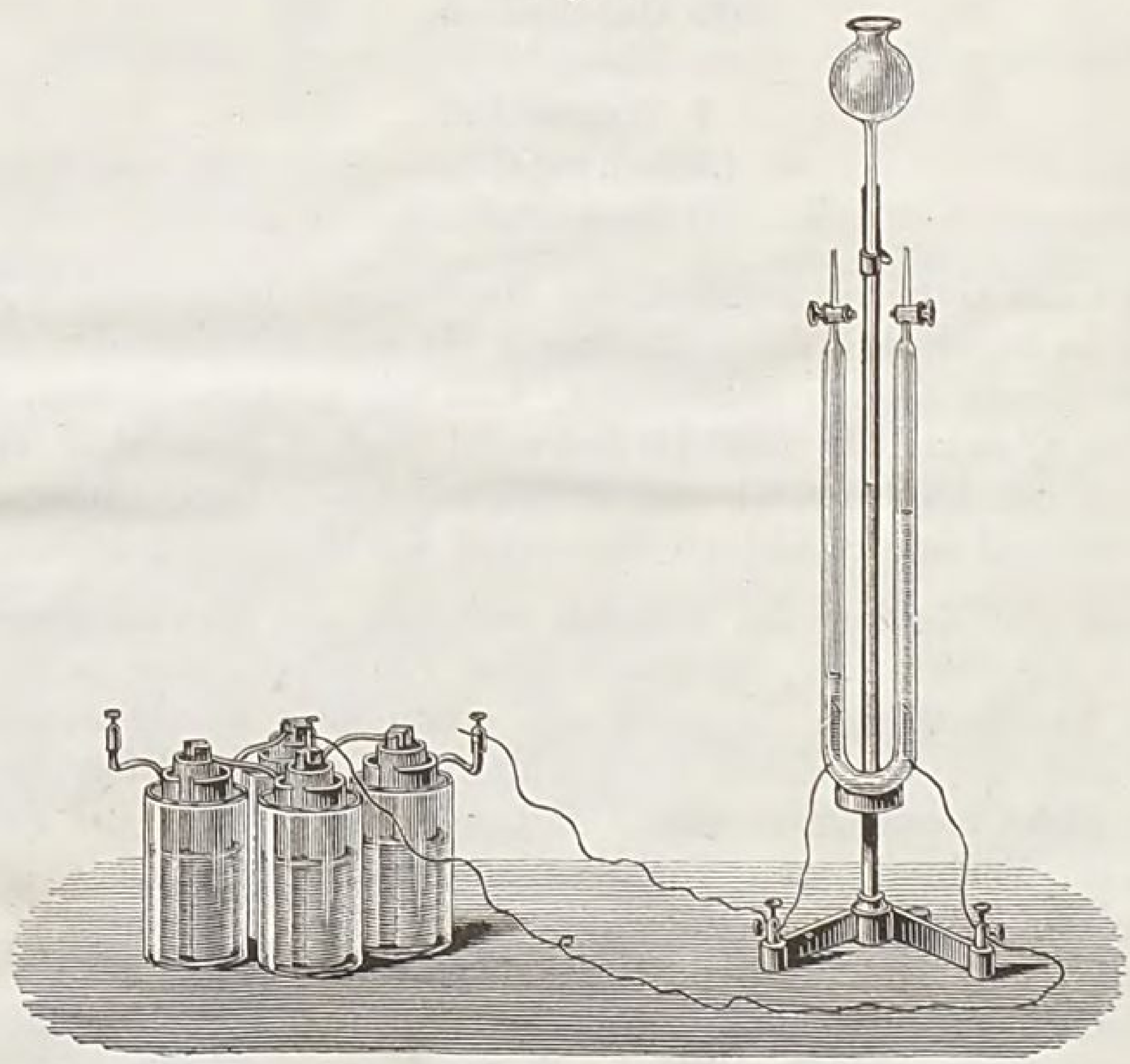
Wie für die aufgeführten Elemente lassen sich nun begreiflich auch für alle übrigen Elemente die Gewichtsmengen, die Massenbeträge oder Massen ermitteln, welche 8 Sauerstoff, 16 Schwefel, 1 Wasserstoff, 100 Quecksilber gegenüber, als untheilbare Gewichtsmengen, als untheilbare Massenbeträge, als untheilbare Massen auftreten, die Gewichtsmengen, in denen

oder deren Multipeln sie mit 8 Sauerstoff, 16 Schwefel u. s. w. chemische Verbindungen eingehen.

Nachdem wir so die Gewichtsverhältnisse, nach denen chemische Verbindungen vor sich gehen, besprochen haben, wollen wir uns mit den Volumverhältnissen, nach welchen sich elementare Gase zu zusammengesetzten vereinigen, beschäftigen [1]). Es ist dabei von vornherein klar, dass hier auch einfache bestimmte Verhältnisse stattfinden müssen, da zwischen Gewicht und Volum vermittelst des specifischen Gewichts immer eine einfache Beziehung vorhanden ist.

Wir haben S. *22* gesehen, dass die Elektricität ein sehr geeignetes Mittel ist, um chemische Verbindungen zu zersetzen, sie in ihre Elemente zu zerlegen. Wir bedienen uns jetzt derselben, um die Volumverhältnisse, in welchen in der Chlorwasserstoff- oder Salzsäure Chlor und Wasserstoff mit einander vereinigt sind, zu untersuchen. Dazu bringen wir in die dreischenklige U-Röhre, Fig. 3, eine Auflösung des Chlorwasserstoffgases

Fig. 3.



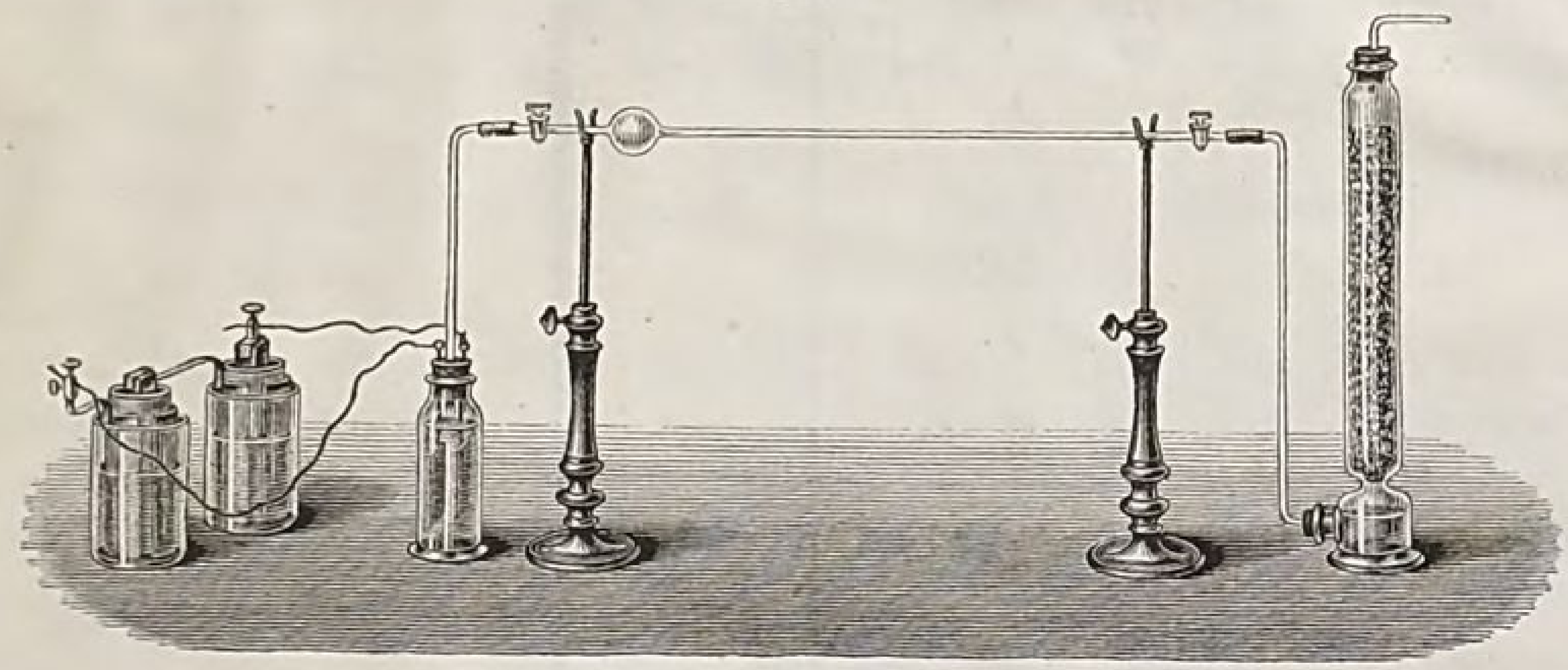
in Wasser, sogenannte verdünnte Salzsäure, und lassen dann einen von 6 bis 8 Zinkkohlenelementen erregten galvanischen Strom hindurchgehen. Unter Anwendung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln [2]) beobachten wir dann, dass sich an beiden Polen, also in jedem der mit Hähnen geschlossenen Schenkel gleiche Volumina Gas entwickeln. Indem man dieselben bei geöffneten Hähnen ausströmen lässt, kann man leicht nachweisen, dass

[1]) Ich folge hier der Darstellung von A. W. Hofmann, Einleitung in die moderne Chemie, 5. Aufl., S. 47 u. ff.

[2]) Die genaue Ausführung des Versuchs ist S. 310 ausführlich beschrieben.

das am positiven Pol, an der Anode, entwickelte Gas das durch seine gelbgrüne Farbe und seinen heftigen Geruch charakterisirte Chlor, das am negativen Pol, an der Kathode, entwickelte Gas dagegen der bei der Annäherung einer Flamme leicht verbrennende Wasserstoff ist. Dadurch ist also bewiesen, dass das Salzsäuregas aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff besteht. Es bleibt noch übrig zu untersuchen, ob diese Gase sich ohne oder mit Aenderung des Volums vereinigen, d. h. zu sehen, ob 1 Volum Chlor sich mit 1 Volum Wasserstoff zu 2 Volum Chlorwasserstoff oder etwa zu mehr oder weniger vereinigt. Dazu dient der in Fig. 4

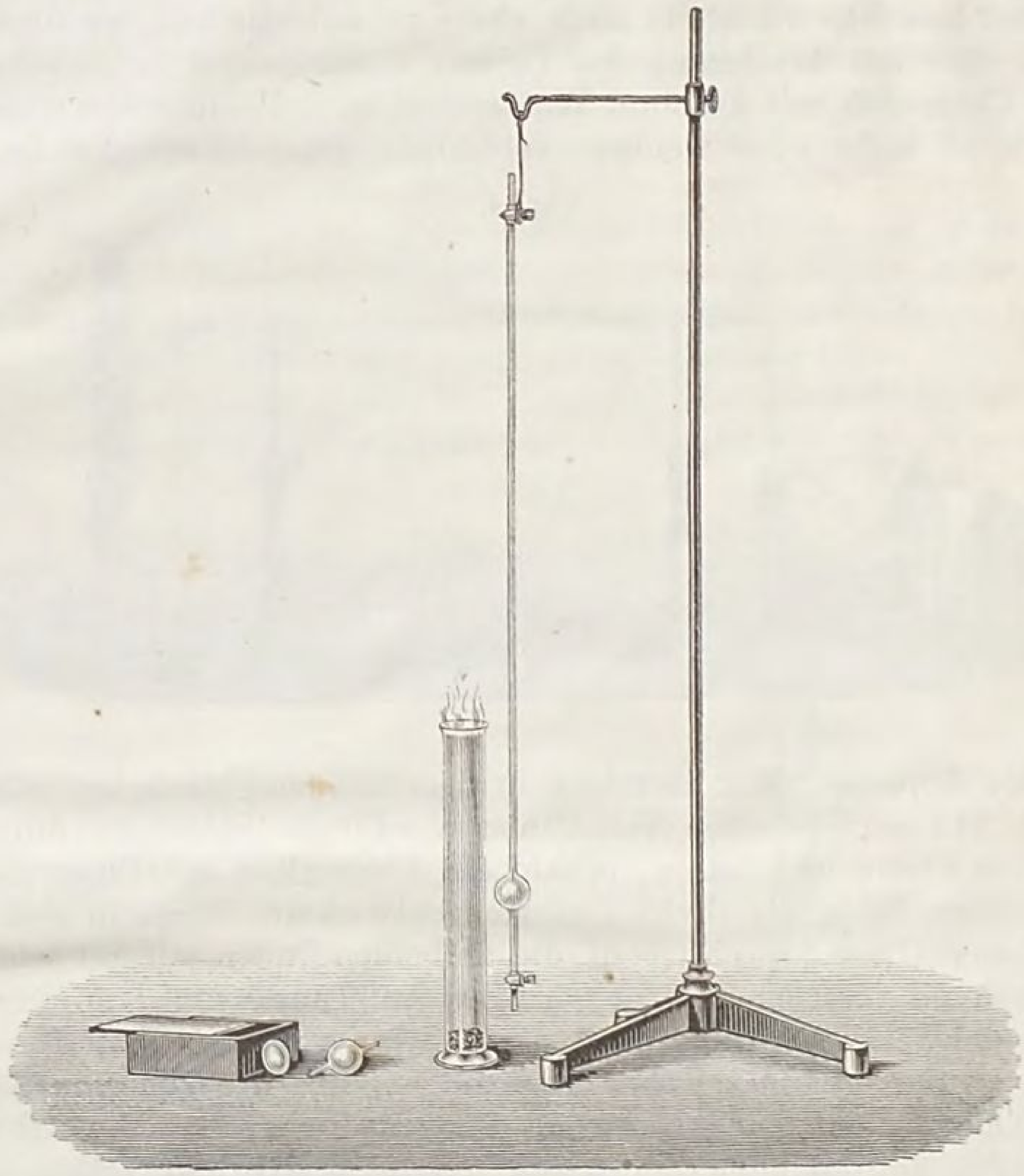
Fig. 4.



abgebildete Apparat. Wir zersetzen in dem kleinen Fläschchen wiederum in dem S. 311 angegebenen Verhältniss verdünnte Salzsäure durch den elektrischen Strom und lassen, sobald die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt und an beiden Polen gleichviel Gas sich entwickelt, dieses in eine starkwandige, enge Glasröhre eintreten, die an beiden Enden mit gut schliessenden Glashähnen versehen und in geringer Entfernung von dem einen Ende zu einer dickwandigen Kugel von etwa 3 bis 4 cm Durchmesser aufgeblasen ist. Der mit der Röhre verbundene, mit Stücken von Aetzkalk gefüllte Thurm dient zur Absorption des entweichenden, die Athmungsorgane heftig angreifenden Chlorgases. Nachdem das Rohr vollständig mit dem Gasgemisch gefüllt und jede Spur von Luft ausgetrieben ist, werden die Hähne geschlossen und die Operation unterbrochen. Es kömmt nun darauf an, die beiden Gase, Chlor und Wasserstoff, welche sich in dem Rohr befinden, mit einander zu verbinden. Dieses kann einfach durch Licht, entweder durch Sonnenlicht oder durch Flammen, welche Strahlen von grosser Brechbarkeit enthalten, bewirkt werden. Die Verbindung ist aber von beträchtlicher Wärmeentwickelung und also auch von sehr starker Ausdehnung des gebildeten Chlorwasserstoffs begleitet, wodurch eine solche Spannung entstehen kann, dass die Röhre zerschmettert wird. Es ist deshalb nöthig, geeignete Vorsichtsmaassregeln anzuwenden, z. B. sich durch eine Scheibe starken Spiegelglases, die mit einem Holzgriff versehen ist, oder mit einem Drahtnetzschirm zu schützen. Als künstliches Licht wendet man am besten eine Magnesiumlampe oder eine Stickoxydschwefelkohlenstoffflamme an. Zu letzterem Zwecke füllt man einen hohen Cylinder mit Stickoxyd (vergl. diese Verbindung), giesst einige Cubikcentimeter Schwefelkolenstoff in denselben, bedeckt mit einer Glasplatte, schwenkt zur Mischung des Gases mit dem Schwefelkohlenstoffdampf einige Mal um

und entzündet dann das Gemisch vor der, wie Fig. 5 zeigt, aufgehängten Glasröhre. Die Vereinigung wird durch einen leichten Schlag in der Röhre angedeutet. Nachdem die Röhre völlig erkaltet, taucht man die untere

Fig. 5.



Spitze unter Quecksilber und öffnet den Hahn. Es dringt dann weder Quecksilber in die Röhre ein, noch tritt Gas aus dem Rohre aus: gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff haben sich also ohne Verdichtung zu 2 Vol. Chlorwasserstoff vereinigt. Dass wirklich Verbindung eingetreten, geht daraus hervor, dass, wenn man das Rohr unter Wasser öffnet, dieses bis zur oberen Spitze in dasselbe emporsteigt: die gebildete Salzsäure wird vollständig von Wasser absorbirt.

Aehnlich wie wir die Volumverhältnisse, in welchen sich Chlor und Wasserstoff verbinden, untersucht haben, können wir auch feststellen, wie sich die elementaren Bestandtheile im Wasser vereinigen. Wir unterwerfen dazu in dem S. *42* abgebildeten Apparate das Wasser der Elektrolyse [1]). Wir bemerken dabei, dass sich am positiven Pol nur halb so viel Gas entwickelt als am negativen, und die nähere Untersuchung zeigt, dass jenes Gas Sauerstoff, dieses Wasserstoff ist: das Wasser besteht daher aus 2 Vol.

[1]) Die Einzelnheiten der Ausführung dieses Versuchs sind S. 147 beschrieben.

Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff. Untersuchen wir nun ferner, wie viel Volum Wasserdampf bei der Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff entstehen [1]), so finden wir, dass sich 2 Vol. Wasserstoff bilden, es findet also bei der Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff Contraction von 3 zu 2 statt. Bringen wir statt 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff diese Gase in anderen Verhältnissen zusammen, so bleibt eine entsprechende Menge des einen oder anderen Gases übrig (Versuch dazu siehe S. 141).

Schliesslich wollen wir noch die Volumverhältnisse des Ammoniaks, welches aus Stickstoff und Wasserstoff besteht, untersuchen. Dabei müssen wir einen indirecten Weg einschlagen. Bringen wir Ammoniak mit Chlor zusammen, so verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoff und es wird Stickstoff frei:

$$\begin{matrix}\text{Stickstoff} + \text{Wasserstoff} \\ \text{Chlor}\end{matrix} = \begin{matrix}\text{Chlor} + \text{Wasserstoff} \\ \text{Stickstoff}\end{matrix}$$

Wir haben aber vorhin gesehen, dass 1 Vol. Chlor sich mit 1 Vol. Wasserstoff vereinigt; ebenso wie das angewandte Volum Chlorgas sich zu dem Volum des entstandenen Stickstoffs verhält, muss sich also auch das Volum des in dem Ammoniak enthaltenen Wasserstoffs zu dem des Stickstoffs verhalten.

Fig. 6.

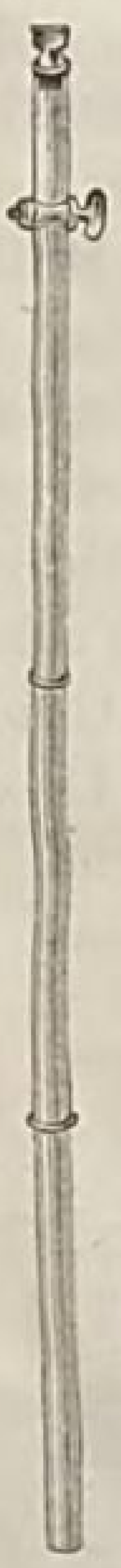
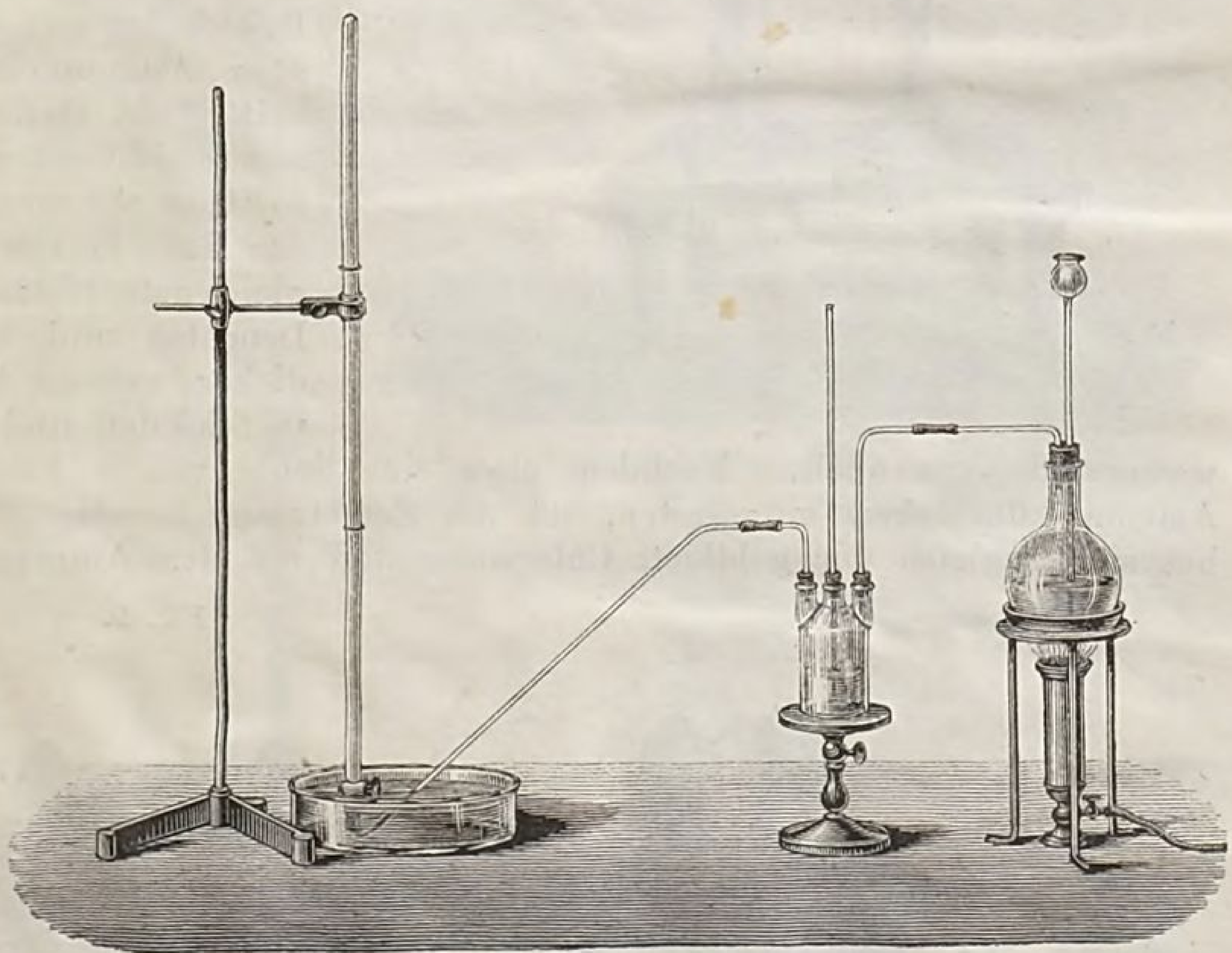


Fig. 7.



Zur Ausführung füllen wir ein 1 bis 1·5 m langes Glasrohr, Fig. 6, dessen eines Ende geschlossen und dessen anderes offen und in einer Ent-

[1]) Ausführung des Versuchs siehe S. 147 u. ff.

fernung von etwa 5 cm von der Mündung mit einem gut eingeschliffenen Glashahn versehen ist, mit reinem Chlorgas, wie dies Fig. 7 (a. v. S.) zeigt. Die Hahnbohrung des angewandten Rohres muss mindestens 4 mm Weite besitzen, um den Gasen einen ungehinderten Durchgang zu gestatten. Die Röhre ist von ihrem oberen geschlossenen Ende bis zum Hahn in drei gleiche, durch übergeschobene Kautschukringe markirte Theile getheilt. Nach dem Füllen und nachdem die an der inneren Wand anhaftende Schicht von Chlorwasser möglichst abgetropft ist, wird der Hahn geschlossen, das Rohr umgekehrt und das über dem Hahn befindliche Mündungsrohr etwa zu zwei Dritttheilen mit **stärkster** Ammoniakflüssigkeit gefüllt. Oeffnet man nun vorsichtig den Hahn, so tritt Ammoniak in das Rohr und wird sogleich unter blitzartigem Leuchten und Bildung dicker weisser Wolken in Stickstoff und Chlorwasserstoff verwandelt. Nachdem etwa eine Säule von 6 bis 18 cm Ammoniakflüssigkeit eingetreten, ist die Zersetzung beendigt und es hat sich zugleich der gebildete Chlorwasserstoff mit dem Ammoniak zu

Fig. 8.

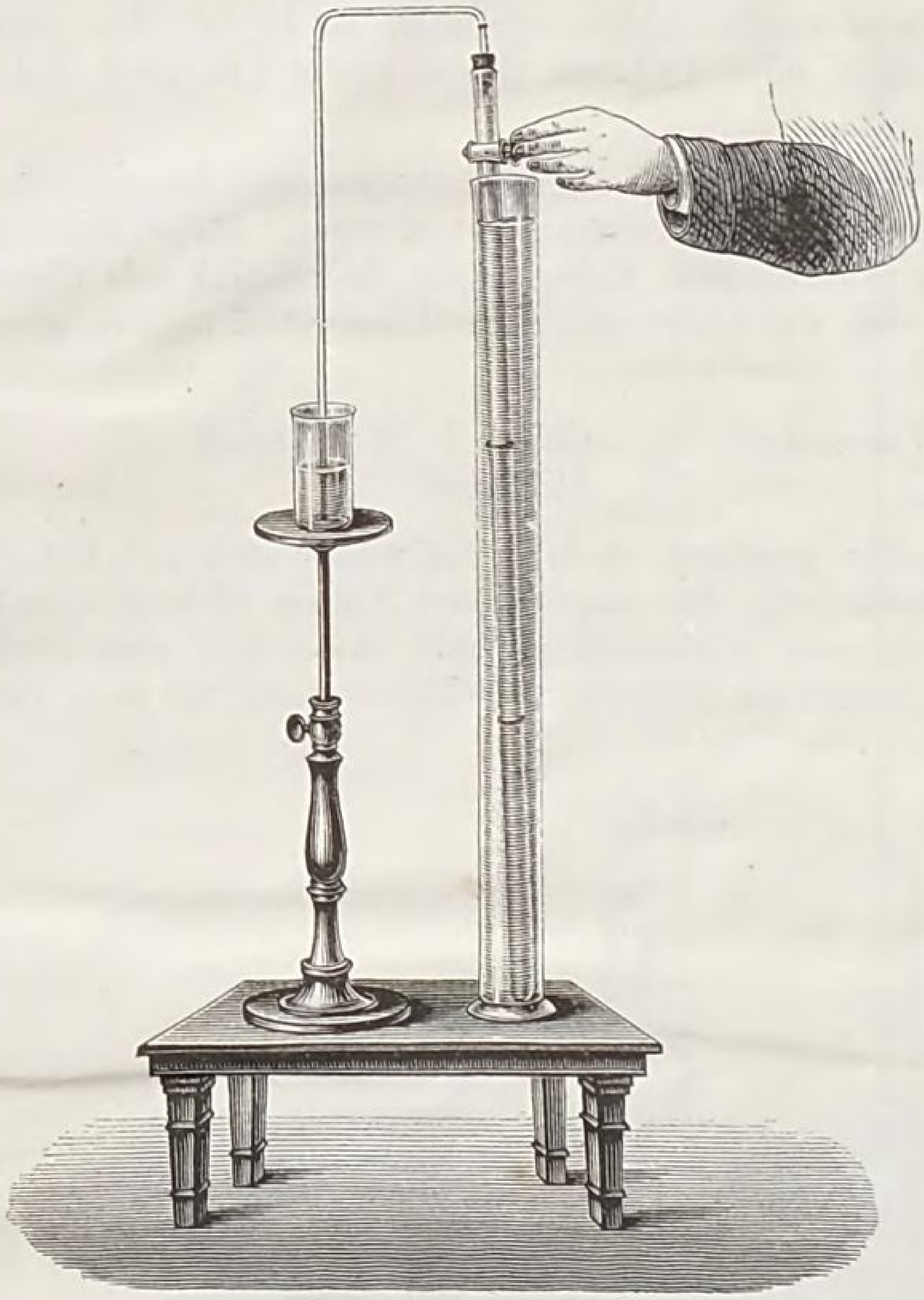
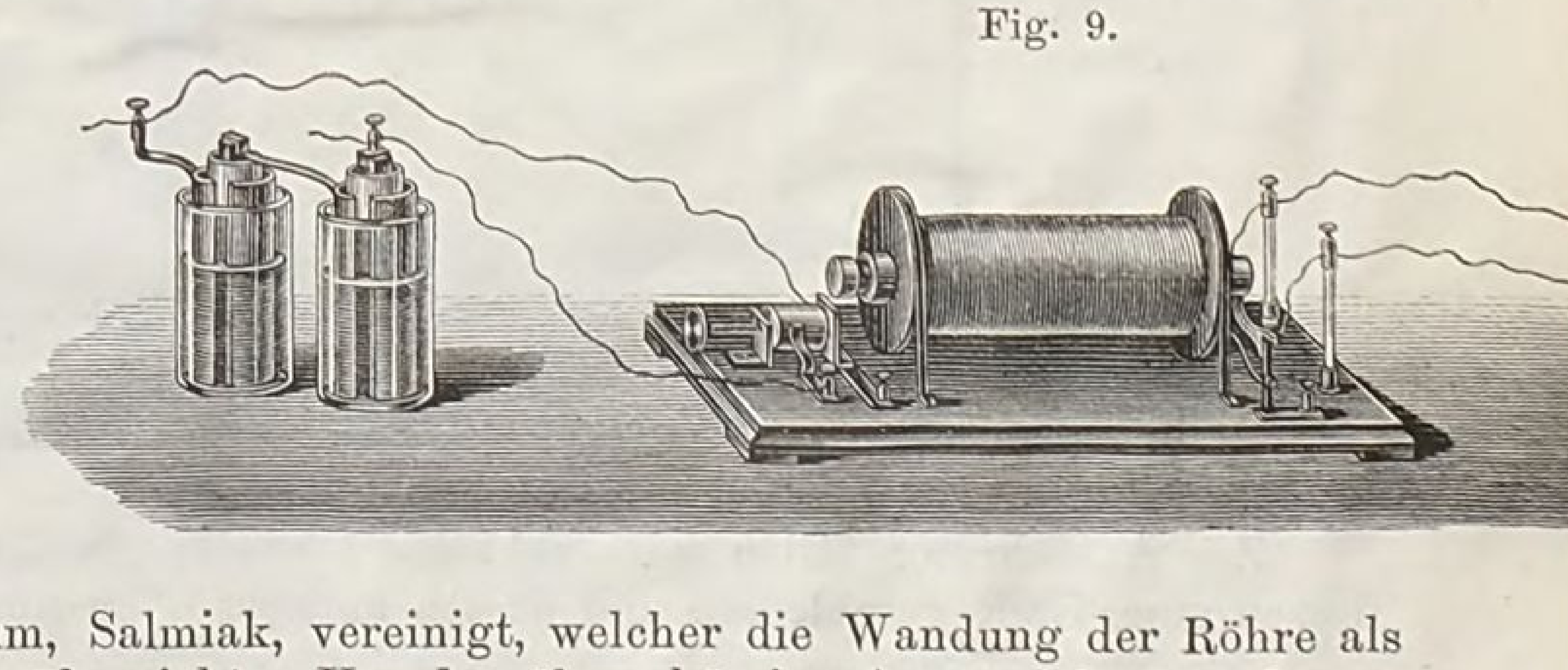


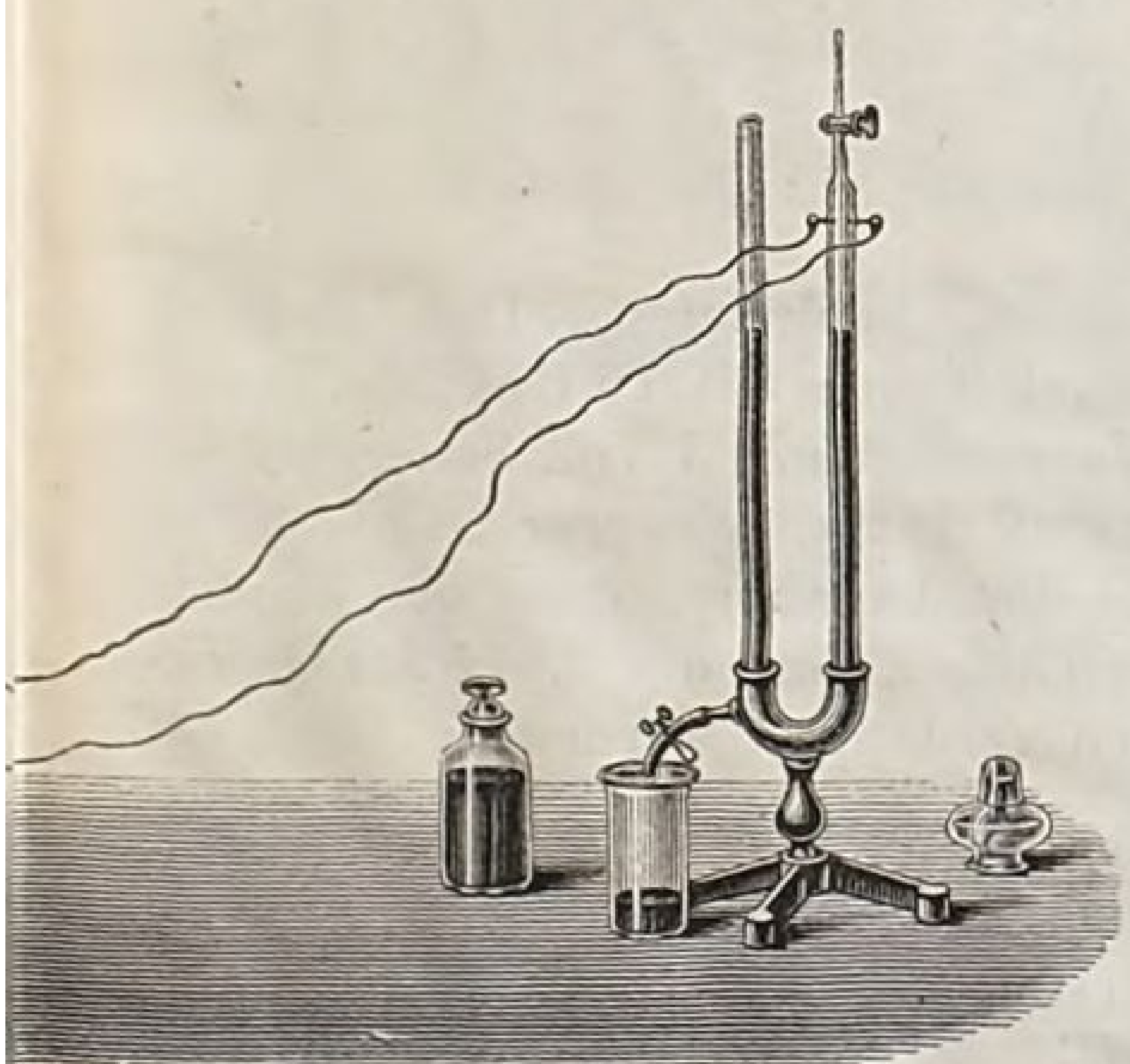
Fig. 9.



Chlorammonium, Salmiak, vereinigt, welcher die Wandung der Röhre als weisser Hauch überzieht. Um das überschüssige Ammoniak resp. dessen Dämpfe zu entfernen und den Druck im Innern des Rohres mit dem der

Atmosphäre ins Gleichgewicht zu bringen, füllen wir das Mündungsstück des Rohres mit verdünnter Schwefelsäure und befestigen in der Mündung selbst den kürzeren Schenkel eines zweimal knieförmig gebogenen Rohres, Fig. 8, das ebenfalls mit Schwefelsäure gefüllt ist und in ein verdünnte Schwefelsäure enthaltendes Becherglas eintaucht. Beim Oeffnen des Hahns tritt sogleich die Flüssigkeit im feinen Strahle in das Glasrohr und erfüllt dasselbe zu zwei Drittel. Es ist also durch die 3 Vol. Chlor aus dem Ammoniak 1 Vol. Stickstoff frei geworden, mithin sind nach unseren vorhergehenden Betrachtungen im Ammoniak 3 Vol. Wasserstoff mit 1 Volum Stickstoff verbunden.

Es frägt sich nun noch, ob bei dieser Verbindung eine Verdichtung eingetreten ist. Wir können zur Entscheidung dieser Frage nicht, wie wir dies bei Chlorwasserstoff und Wasser gethan, die Verbindung aus den Elementen bilden, denn Stickstoff und Wasserstoff vereinigen sich direct nur ausserordentlich schwierig, sondern müssen uns mit der Zerlegung derselben begnügen. Diese geschieht in dem zweischenkligen Eudiometer, Fig. 9, vermittelst des Inductionsfunkens. Der geschlossene Schenkel des Eudiometers ist etwa bis zu einem Dritttheil mit Ammoniak gefüllt, dessen Volum, nachdem das Quecksilber in beiden Schenkeln ins Niveau getreten ist, durch einen Kautschukring angemerkt wird. Sobald man nun den Funkenstrom zwischen den Platindrähten überspringen lässt, beobachtet man, wie sich das abgesperrte Gasvolum ausdehnt. Sobald keine Volumveränderung mehr eintritt, was je nach der dem Versuche unterworfenen Ammoniakmenge etwa 5 bis 10 Minuten lang dauert, unterbricht man den Funkenstrom und bringt das Quecksilber, welches in dem anderen Schenkel gestiegen ist, durch Auslaufenlassen aus dem untern Quetschhahn ins Niveau. Man beobachtet nun, dass das ursprüngliche Volum des Gases sich gerade verdoppelt hat. Dabei ist der stechende Geruch des Ammoniaks verschwunden und es lässt sich die Gegenwart des Wasserstoffs in dem ausströmenden Gase durch seine Entzündlichkeit nachweisen.

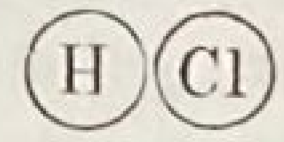


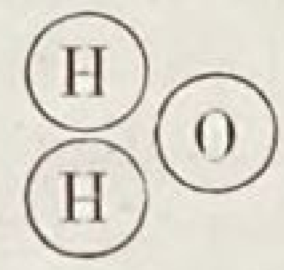
Wir haben also somit festgestellt, das bei der Zerlegung von Ammoniakgas in Stickstoff und Wasserstoff sich das Volum desselben verdoppelt, also auch umgekehrt bei der Bildung desselben aus 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff Condensation auf die Hälfte, auf 2 Vol. eintritt.

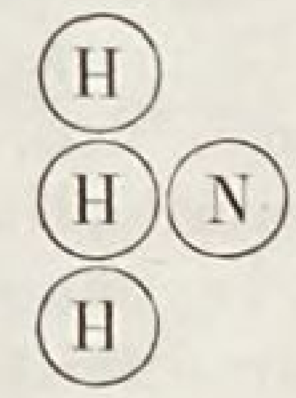
Unsere gesammten Versuche lehren uns also, dass sich die Körper, ebenso wie sich nach einfachen Gewichtsverhältnissen verbinden, auch in einfachen Volumverhältnissen zusammentreten und dass das Volum der entstandenen Verbindung im einfachen Verhältniss zu dem Componentvolum steht (diese Beziehungen wurden zuerst von Gay-Lussac erkannt [Mém. d'Arcueil, T. 2]):

1 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Chlor = 2 Vol. Chlorwasserstoff
2 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Sauerstoff = 2 Vol. Wassergas
3 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Stickstoff = 2 Vol Ammoniak

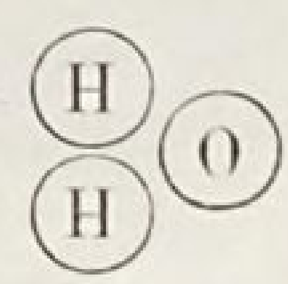
Geben wir je einem Volum Wasserstoff, ähnlich wie wir es früher bei Besprechung der Gewichtsverhältnisse gethan, das Zeichen (H), einem Volum Sauerstoff das Zeichen (O), und ebenso einem Volum Stickstoff (Nitrogenium), Chlor, die Zeichen (N), (Cl), so würden obige Verbindungen ausgedrückt werden durch:

Chlorwasserstoff 

Wasser 

Ammoniak 

Wir bemerken dabei, dass die so erhaltenen Ausdrücke nicht immer mit den früheren aus den Gewichtsverhältnissen abgeleiteten übereinstimmen. Im Wasser waren 1 Gewthl. Wasserstoff mit 8 Gewthln. Sauerstoff verbunden, und indem wir diese als untheilbare Massenbeträge annahmen, gelangten wir zu dem Ausdruck (H)(O). Es hindert uns aber nichts, die aus den Gewichts- und Volumverhältnissen abgeleiteten Ausdrücke in Uebereinstimmung zu bringen. Es waren ja die Gewichtsverhältnisse ganz relativ. Ebenso gut wie wir sagen, 1 Gewthl. Wasserstoff vereinigt sich mit 8 Gewthln. Sauerstoff, können wir auch sagen, 2 Gewthle. Wasserstoff vereinigen sich mit 16 Gewthln. Sauerstoff. Setzen wir also den kleinsten Massenbetrag von Sauerstoff statt = 8 = 16, so erhalten wir dafür den Ausdruck



übereinstimmend mit dem aus den Volumen abgeleiteten. Der Ausdruck sagt also sowohl, dass 2 Gewthle. Wasserstoff sich mit 16 Gewthln. Sauerstoff verbinden, als auch dass 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zusammentreten, mithin also 1 Vol. Sauerstoff 16mal schwerer ist als 1 Vol. Wasserstoff. Natürlich ist zugleich mit der Annahme, dass der kleinste Massenbetrag des Sauerstoffs = 16, verbunden, dass die S. *41* für Quecksilber, Eisen u. s. w. gebrauchten Zahlen verdoppelt werden:

200 Quecksilber
56 Eisen
1 Wasserstoff
32 Schwefel
16 Sauerstoff.

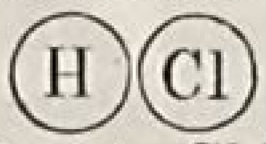
Es ist nun die Frage, lässt sich eine Ursache für das Gesetz der multipeln Proportionen und der einfachen Volumverhältnisse nachweisen, kann

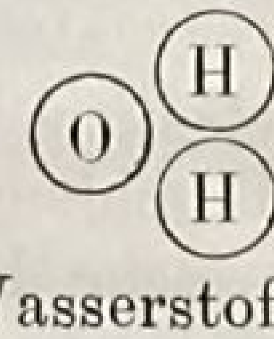
angegeben werden, weshalb sich die Elemente nicht in all und jeden Verhältnissen mit einander verbinden, sondern nur in gewissen Gewichts- oder Volumbeträgen und Vielfachen derselben.

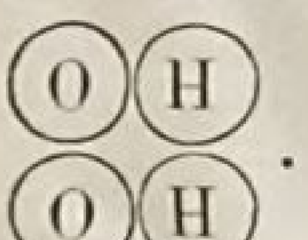
Die atomistische Theorie begründet das Gesetz der Multipeln, macht es zu einer nothwendigen Folge.

Seit den ältesten Zeiten ist darüber gestritten worden, ob die Materie, der Stoff bis ins Unendliche theilbar, ob er continuirlich vertheilt sei oder ob er sich in einzelne discrete Theilchen gliedere, die nicht weiter theilbar seien. Nach der letzteren Ansicht kommt man schliesslich auf Urtheilchen, auf für uns nicht weiter theilbare Körperchen, die man deshalb Atome nennen kann. Jeder Körper ist danach ein Aggregat von Atomen und die chemische Vereinigung der Elemente besteht in dem Zusammentreten, dem Aneinanderlagern der chemisch verschiedenartigen Atome.

Die Atome der verschiedenen Elemente haben nicht ein gleiches Gewicht; ihre absoluten Gewichte sind natürlich nicht zu ermitteln, aber als ihre relativen Gewichte können die oben besprochenen kleinsten chemischen Massenbeträge genommen werden, denn diese sind ja eben die relativen Gewichte der bei chemischen Processen als untheilbar sich verhaltenden Massen.

Wir haben oben S. *40* zur Erläuterung des Gesetzes der Multipeln die untheilbaren Massenbeträge der Elemente durch besondere Zeichen, nämlich durch Kreise bezeichnet; diese Kreise repräsentiren nun die Atome. Der einfachste Fall der chemischen Vereinigung ist der, dass 1 At. des einen Elementes sich an 1 At. des anderen Elementes legt. Denken wir uns eine Verbindung als bestehend aus je 1 At. der beiden Elemente, so drücken begreiflich die Gewichtsmengen der beiden Elemente in der Verbindung die relativen Atomgewichte der Elemente aus. Ist die Chlorwasserstoffsäure 

, besteht sie aus 1 At. Wasserstoff und 1 At. Chlor, so wiegt 1 At. Chlor 35·5, wenn 1 At. Wasserstoff 1 wiegt, denn wir wissen, dass die Salzsäure auf 1 Gewth. Wasserstoff 35·5 Gewth. Chlor enthält. Wasserstoff und Sauerstoff verbinden sich in zwei Verhältnissen. Das Wasser besteht aus 1 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff 

, das Wasserstoffsuperoxyd aus 2 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff 

. Daraus geht hervor, dass wohl Verbindungen von 2 Gewth. Wasserstoff mit 16 Gewth. oder 32 Gewth. Sauerstoff, aber nicht solche mit 14 oder 34 Gewth. möglich sind.

Das Gesetz der Multipeln ist also die nothwendige Folge davon, dass die Elemente aus Atomen bestehen; die atomistische Theorie hätte das Gesetz vorhersagen können.

Indem die Atome der Elemente zu Verbindungen zusammentreten, entstehen Atome höherer Ordnung. Früher nannte man dieselben wohl zusammengesetzte Atome, jetzt nennt man sie Molecüle. Es ist also HCl 1 Mol. Salzsäure, H_2O 1 Mol. Wasser, H_2O_2 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd.

Aber nicht allein verschiedene Atome treten zu Molecülen zusammen, sondern auch gleichartige. Der freie Wasserstoff besteht nicht aus einzelnen Wasserstoffatomen, sondern es sind zunächst 2 Wasserstoffatome zu 1 Mol. Wasserstoff (H_2) zusammengetreten. Ebenso besteht das Chlor, der Sauerstoff u. s. w. aus Molecülen Cl_2, O_2. Bei der Bildung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff findet deshalb keine directe Vereinigung der einzelnen Atome der Elemente, sondern ein gegenseitiger Austausch derselben statt:

$$(\mathrm{H})(\mathrm{H}) + (\mathrm{Cl})(\mathrm{Cl}) = (\mathrm{H})(\mathrm{Cl}) + (\mathrm{H})(\mathrm{Cl})$$

Daraus ergibt sich also, dass *das Moleculargewicht einer Verbindung die kleinste im freien Zustande existirende Menge, das Atomgewicht die kleinste in Verbindungen vorkommende ist.*

Zur vollkommenen Klarstellung der Begriffe Atom und Molecül ist es nöthig, eine kurze Darstellung der jetzigen Anschauung über die Constitution der Materie zu geben. Zuvor müssen wir jedoch an einige physikalische Lehren erinnern [1]).

Die neuere Physik hat bekanntlich das Bestreben, alle Naturkräfte auf Bewegung zurückzuführen: Der Schall ist eine schwingende Bewegung der Lufttheilchen, das Licht eine solche des Aethers und die Wärme eine unregelmässige Bewegung der materiellen Theile der Körper. Befestigen wir ein Stück Eisen an der unteren Fläche eines schweren Steines und lassen den Steinblock auf einer schiefen Ebene von Stein oder Holz mit rauher Oberfläche herabrutschen, so dass das Eisenstück auf derselben schleift, so werden wir finden, dass das Eisen, am Fusse der schiefen Ebene angekommen, sich stark erwärmt hat. Wäre der Stein auf einer glatten Fläche die Ebene herabgerollt, so würde er mit einer gewissen Geschwindigkeit am Fusse derselben angekommen sein, das Eisen wäre dann aber nicht warm geworden. Bei der rauhen Oberfläche kommt der Körper ohne Geschwindigkeit aber erwärmt am Fusse der Ebene an. Es hat sich in diesem Falle die Bewegung der ganzen Masse auf die der kleinsten Theile des Eisens übertragen, die verlorene Geschwindigkeit tritt als Wärme auf. Ganz das Nämliche ist der Fall, wenn ein nicht elastischer Körper von einer gewissen Höhe frei herabfällt. Durch die Beschleunigung der Schwerkraft erhält der Körper eine Geschwindigkeit, welche beim Aufschlagen auf den Boden verloren geht; dafür erwärmt sich aber der Körper, wieder ist die Bewegung der ganzen Masse in diejenige der kleinsten Theile derselben übergegangen. Umgekehrt lässt sich durch Wärme leicht Bewegung hervorbringen. Jedes Gas dehnt sich beim Erwärmen stark aus; diese Ausdehnung kann man zur Hebung eines Kol-

[1]) Es wurde dabei folgende Literatur benutzt: H. Helmholtz, Populäre wissenschaftliche Vorträge, 2. Heft, Braunschweig 1876: Ueber die Wechselwirkung der Naturkräfte, S. 101 und Ueber die Erhaltung der Kraft, S. 139. — Adolf Fick, Die Naturkräfte in ihrer Wechselbeziehung, Würzburg 1869. — Clausius, Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, Braunschweig 1864. — O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, Breslau 1877. — J. C. Maxwell, Theorie der Wärme, übersetzt von F. Neesen, Braunschweig 1878. — Gmelin Kraut, Handbuch der Chemie 1, erste Abth.: Allgemeine und physikalische Chemie, von A. Naumann.

bens in einem geeigneten Apparat benutzen und so Bewegung erzeugen. Ebenso kann man Flüssigkeiten, z. B. Wasser, durch die Wärme in Dampf überführen und die dadurch bewirkte starke Ausdehnung zur Treibung von Maschinen benutzen. Wir sehen ja diese Ueberführung von Wärme in Bewegung fortdauernd in den Dampfmaschinen vor sich gehen.

Diese Beispiele lehren uns, dass Bewegung und Wärme in Wechselwirkung zu einander stehen; dass sich sowohl die Gesammtbewegung eines Körpers in Bewegung der kleinsten Theile desselben, d. h. in Wärme, als auch diese unsichtbare Bewegung der kleinsten Theile in sichtbare Gesammtbewegung umsetzen lässt. Eine solche Wechselwirkung findet aber nicht allein hier, sondern zwischen allen Naturkräften statt. Wenn ein Stück Eisen in die Sonne gelegt wird, so erwärmt es sich. Weshalb? Das Licht ist, wie schon oben angegeben, eine schwingende Bewegung der Aethertheilchen, und pflanzt sich nach allen Richtungen, wenn es kein Hinderniss findet, gleichmässig in kugelförmigen Wellen fort. Wenn aber Körper, welche die Aetherbewegung nicht durch sich hindurchlassen und die man undurchstrahlbare Körper nennt, auf den Weg der Strahlen kommen, so wird die Bewegung auf der Oberfläche dieser Körper gehemmt; die Bewegung geht aber trotzdem nicht verloren, sondern sie wird theilweise dazu verwandt, die kleinsten ponderabeln Theile der Körper in Bewegung zu setzen, d. h. dieselben zu erwärmen. Es gibt aber auch Körper, die durchstrahlbar sind, bei denen also in den Zwischenräumen zwischen den wägbaren Theilchen des Körpers das Medium des Aethers so vertheilt ist, dass eine schwingende Bewegung sich ganz regelmässig hindurch fortpflanzt, ohne dass dabei die wägbaren Theile erschüttert werden und ohne dass also von der Bewegung für den Aether etwas verloren geht. Ein solcher Körper ist z. B. das Steinsalz. Setzt man dieses den Sonnenstrahlen aus, so bleibt es kalt, während das Eisenstück unter den gleichen Umständen sich erhitzt. Durch das Steinsalz geht die Aetherbewegung ungehindert hindurch, durch das Eisen nicht und diese verlorene Bewegung tritt als Wärme auf. Wir sehen also hier wiederum, dass bei scheinbarem Verschwinden einer Kraft nur die Erscheinung derselben wechselt, dass verlorenes Licht als Wärme wieder erscheint. Ganz dasselbe ist beim scheinbaren Verschwinden der Töne, d. h. der Schallwellen der Fall. Wenn zwischen einem Ort, an welchem irgend ein Geräusch, z. B. Musik, stattfindet, und einem Beobachter eine Wand aus Tannenbrettern sich befindet, so wird der Ton nur wenig geschwächt. Die an das Brett angrenzenden Luftschichten übertragen ihre schwingende Bewegung an das Brett und dies überträgt sie vermöge seiner Elasticität an die angrenzende Luftschicht ausserhalb des Zimmers, so dass sich hier die Schallwellen fast ungestört weiter verbreiten. Befindet sich aber zwischen der Musik und dem Beobachter eine mit Sägespänen gefüllte Wand, so wird der Schall nicht weiter fortgepflanzt, der Beobachter hört nichts, aber die Wand hat sich, wenn auch nur in sehr geringem Grade erwärmt. Hier ist also Schall in Wärme umgesetzt worden. — Wenn man die Pole eines galvanischen Elementes durch einen Draht verbindet, so durchläuft diesen ein galvanischer Strom, dessen Stärke an einem eingeschalteten Galvanometer durch die Grösse des Ausschlages einer Magnetnadel gemessen werden kann. Verbindet man die Pole durch Drähte von verschiedenem Material und von ver-

schiedener Länge und Querschnitt, so wird man finden, dass durch diese Veränderung auch der Ausschlag der Magnetnadel, die Stärke des Stromes sich ändert. Bei Anwendung eines Eisendrahtes ist der Ausschlag geringer wie bei Anwendung eines Kupferdrahtes und bei Anwendung eines sehr dünnen Drahtes geringer wie bei Anwendung eines dicken. Ein dünner Draht setzt dem Strom einen grösseren Widerstand entgegen als ein dicker; aber der dünne Draht erwärmt sich dafür und zwar so stark, dass, wenn das Element kräftig genug ist, ein dünner Platindraht bis zum Weissglühen erhitzt wird. Hier ist also Elektricität in Wärme umgewandelt. In dem von uns angewandten galvanischen Element geht, sobald durch dasselbe ein galvanischer Strom hervorgebracht wird, ein chemischer Process vor sich. Zink wird einerseits in schwefelsaures Zink übergefürt, andererseits Salpetersäure zu niederen Oxyden des Stickstoffs reducirt. Dieser chemische Process ist die eigentliche Ursache des elektrischen Stromes; wir haben also chemische Verwandtschaft in Elektricität und diese in Wärme umgewandelt. Diese Umwandlung einer Kraft in die andere findet nicht allein qualitativ, sondern auch quantitativ statt, d. h. jedesmal wenn eine Kraft scheinbar verschwindet, tritt genau die äquivalente Menge einer anderen auf, die Quantität der in dem Naturganzen vorhandenen wirkungsfähigen Kraft ist unveränderlich, sie kann weder vermehrt, noch vermindert werden. Dies ist es, was man im Allgemeinen unter dem Gesetze von der Erhaltung der Kraft versteht. Dieses Gesetz, die höchste und fruchtbringendste Generalisation der heutigen Naturwissenschaft, wurde zwar für beschränkte Gebiete von Naturerscheinungen schon während des vorigen Jahrhunderts von Newton und D. Bernoulli ausgesprochen, und seine Anwendung in der Wärmelehre schon von Rumford und H. Davy erkannt, seine allgemeine Gültigkeit aber zuerst von dem schwäbischen Arzt Dr. Julius Robert Mayer im Jahre 1842 ausgesprochen. Gleichzeitig damit stellte ein englischer Physiker James Prescott Joule in Manchester eine Reihe von Versuchen über das Verhältniss der Wärme zur mechanischen Kraft an, aus welchen er das mechanische Aequivalent der Wärme berechnete. Um das genannte Gesetz näher zu präcisiren, müssen wir zuvor einige mechanische Begriffe erörtern.

Bekanntlich versteht man unter Kraft im mechanischen Sinne das Product von Masse und Beschleunigung. Die Kraft, mit welcher die Erde auf einen Körper wirkt, ist z. B. gleich der Masse des Körpers, multiplicirt mit der Beschleunigung der Schwere, d. h. mit 9·80896 m. Umgekehrt ist also auch die Masse eines Körpers gleich seinem Gewicht, dividirt durch obige Zahl. Unter Arbeit ferner versteht man das Product der Kraft in die Wegstrecke, durch welche sie gewirkt. Der Begriff der Arbeit ist aus dem Vergleich mit den Leistungen des Menschen hergenommen. Zur Verrichtung einer jeden körperlichen Arbeit gehört zweierlei, erstens Muskelanstrengung und zweitens Hervorbringung irgend einer Veränderung. Wenn sich jemand mit aller Kraft gegen einen Felsblock stemmt, so verrichtet er noch keine Arbeit, sondern erst dann, wenn er diesen Felsblock bewegt und zwar augenscheinlich eine um so grössere Arbeit, je weiter er ihn bewegt. Die Arbeit bemisst sich also nach der Anspannung unserer Muskeln und nach der Wegstrecke, durch welche diese Spannkraft wirkt. Bezeichnen wir mit m die Masse irgend eines

Körpers, mit p dessen Beschleunigung, mit $\varDelta s$ die Wegstrecke, in welche die Kraft gewirkt, so ist also die Kraft $P = mp$ und die Arbeit $= mp \,.\, \varDelta s = P \,.\, \varDelta s$. Die Maasseinheit für die Kraft ist nun die Gewichtseinheit, das Kilogramm die Maasseinheit der Wegstrecke, das Meter, also die Maasseinheit der Arbeit, das Product beider Grössen, welches man mit dem Ausdruck Kilogrammeter bezeichnet.

Wenn wir einen Stein mit der Kraft des Armes eine Zeit lang bewegen und ihn dann loslassen, so fliegt der Stein eine Strecke weit. Durch die zur Bewegung des Steines aufgewandte Arbeit ist demselben eine Geschwindigkeit ertheilt worden. Untersuchen wir nun das Verhältniss von Arbeit zu der dadurch hervorgebrachten Geschwindigkeit.

Wenn auf einen Körper eine Kraft, dessen constante Beschleunigung $= p$ wirkt, so ist bekanntlich die zurückgelegte Strecke s nach der Zeit t

$$s = \frac{p t^2}{2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 1)$$

und die Geschwindigkeit:

$$c = p t,$$

daraus folgt:

$$t = \frac{c}{p}$$

und dies in Gleichung 1) substituirt gibt:

$$s = \frac{c^2}{2 p},$$

oder:

$$2 ps = c^2,$$

multiplicirt man nun auf beiden Seiten mit der Masse m, so ist:

$$mps = \frac{m c^2}{2},$$

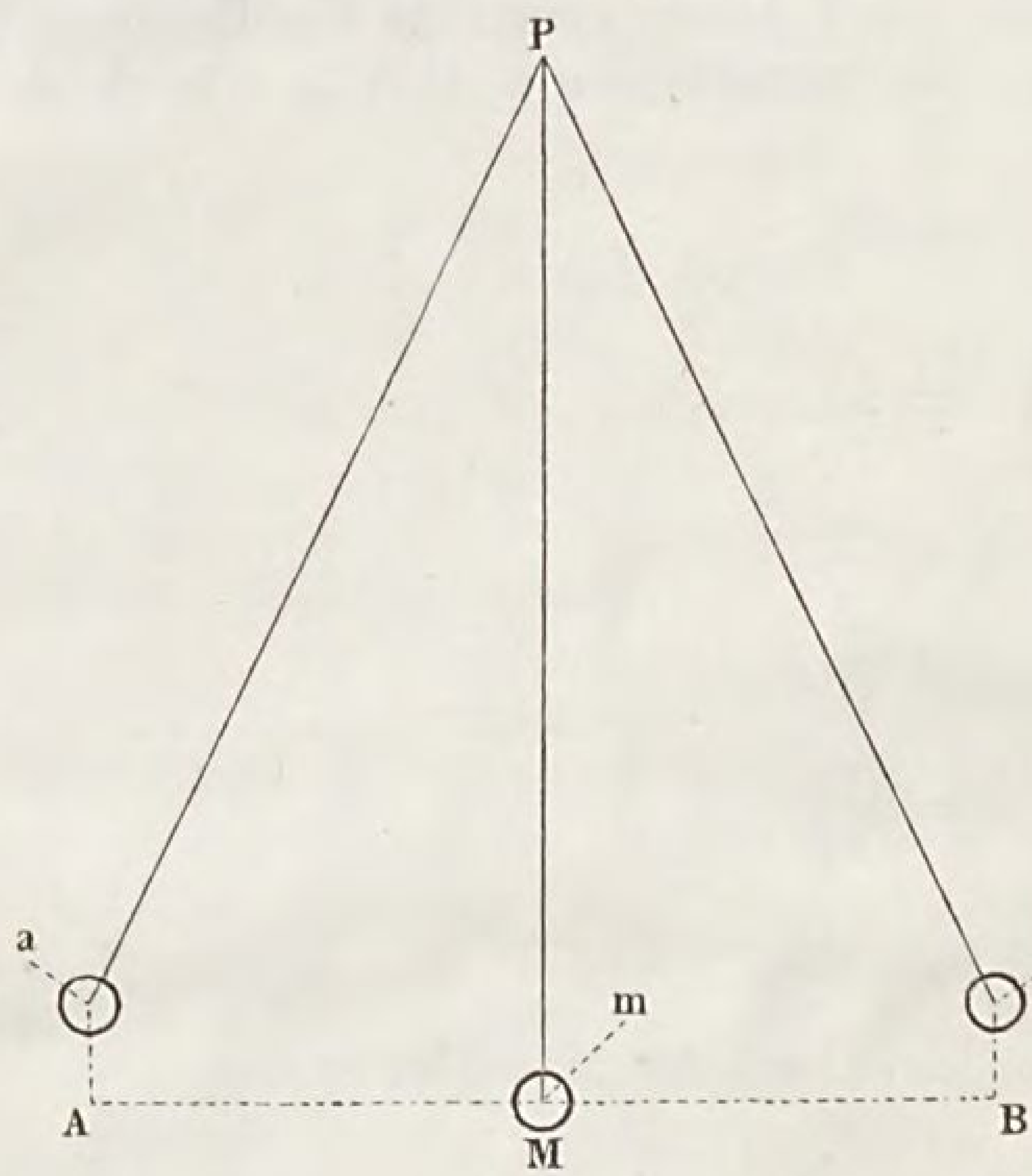
oder, da $mp =$ der Kraft P:

$$Ps = \frac{m c^2}{2},$$

d. h. die Arbeit Ps ist gleich der Masse des Körpers, multiplicirt mit dem halben Quadrat der Geschwindigkeit. Die letztere Grösse $\left(\frac{mc^2}{2}\right)$ führt den Namen lebendige Kraft oder auch wohl kinetische Energie (Thomson und Tait, Maxwell). Es ist also eine geleistete Arbeit immer gleich der dadurch erzeugten lebendigen Kraft; beide Grössen sind gleichartig, können zu einander addirt oder von einander subtrahirt werden. Denken wir uns einen festliegenden Punkt, der einen anderen beweglichen in der Verbindungslinie anzieht, also mit einer sogenannten Centralkraft auf denselben wirkt, so wird bei Annäherung des beweglichen Punktes an den festliegenden eine Arbeit geleistet und dadurch die äquivalente Menge lebendige Kraft erzeugt. Bei Entfernung des beweglichen Punktes wird die lebendige Kraft vermindert, dafür aber der Arbeitsvorrath erhöht, denn bei einer entsprechenden Annäherung wird

Arbeit geleistet und die nämliche lebendige Kraft wieder erzeugt. Wenn z. B. ein Körper aus einer bestimmten Höhe zur Erde fällt, so hat derselbe eine gewisse lebendige Kraft gewonnen und eine Arbeit geleistet. Damit er diese Arbeit wieder leisten kann, muss er wieder in dieselbe Höhe gebracht werden, aus der er heruntergefallen, und dann wird er dieselbe lebendige Kraft, die er durch das Fallen gewonnen, wieder verloren haben. Sehr übersichtlich lässt sich das Verhältniss und der Uebergang von mechanischer Arbeit in lebendige Kraft auch vermittelst eines Pendels darstellen. Ist *M*, Fig. 10, das Gewicht des Pendels, *P* der Aufhängepunkt desselben und *AB* eine durch den Mittelpunkt des kugelförmigen Gewichtes gezogene Horizontallinie, so wird sich, wenn *M* seitwärts gegen *A* hingezogen wird, das Gewicht in dem Kreisbogen *Ma* bewegen, dessen Ende *a* etwas höher liegt als der Punkt *A* in der Horizontallinie; das Gewicht ist also um die Höhe *Aa* und zwar durch eine gewisse von dem Arm geleistete Arbeitskraft gehoben. Lässt man nun in *a* das Gewicht los, so wird es durch die parallel der Linie *PM* wirkende Schwerkraft nach *M* zurückgezogen, bleibt nun hier aber nicht ruhig hängen, sondern schwingt über *M* hinaus nach *b*, d. h. es beschreibt nach *B* zu einen ebenso grossen Bogen wie vorher nach der Seite *A* und wird dadurch um die Strecke *Bb* über die Horizontallinie gehoben, welche *aA* gleich ist. In *b* kehrt das Pendel um, schwingt auf demselben Wege zurück durch *M* nach *a* und so fort, bis durch Luftwiderstand und Reibung seine Schwingungen allmälig vermindert, endlich vernichtet werden. Die Arbeit, welche nöthig war, um das Gewicht *M* um *Aa* zu erheben, hat sich, wenn das Gewicht in *M* zurückkehrt, in lebendige Kraft verwandelt und diese leistet wieder die nämliche Arbeit, indem sie das Gewicht um die Strecke *Bb* hebt. Diese Verwandlung von Arbeit in lebendige Kraft und umgekehrt würde sich bis ins Endlose fortsetzen, wenn nicht, wie schon gesagt, durch Luftwiderstand und Reibung der Bewegung ein Ziel gesetzt würde, d. h. wenn nicht immer ein kleiner Theil der Arbeit in Wärme umgesetzt würde. — Wenn wir Kohlen verbrennen, so wird dadurch Wärme erzeugt, indem gleichzeitig eine Vereinigung des Sauerstoffs der Luft mit dem Kohlenstoff zu Kohlensäure eintritt. Die chemische Affinität, welche bei dieser Verbrennung thätig ist, können wir uns, wie schon oben gesagt, als eine Anziehungskraft zwischen verschiedenen Körpern, also als eine Central-

Fig. 10.



kraft vorstellen, die nur wirksam ist, dann aber ausserordentlich stark, wenn die kleinsten Theile beider Stoffe sehr nahe zusammen kommen. Bei der Verbrennung wird diese Kraft wirksam, die Sauerstoff- und Kohlenstofftheilchen stürzen auf einander los und haften dann zusammen unter Bildung von Kohlensäure. Ebenso wie der zur Erde fallende Stein erhalten auch die Sauerstoff- und Kohlenstoffatome durch ihre Annäherung eine lebendige Kraft, welche in diesem Falle als die bei der Verbrennung entstehende Wärme auftritt. Es gibt dabei ein Pfund Kohlenstoff soviel Wärme als nöthig ist, um 80·8 Pfund Wasser von 0^0 bis zum Sieden zu erhitzen und zwar ist diese Wärmemenge immer dieselbe, einerlei ob der Kohlenstoff schnell oder langsam, auf ein Mal oder in Absätzen verbrennt. In dem entstandenen Product der Kohlensäure ist noch der gesammte Kohlenstoff, der gesammte Sauerstoff und auch noch die Verwandtschaft zwischen beiden vorhanden, aber diese äussert sich jetzt nur noch darin, dass sie die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome an einander heftet. Wärme kann von den Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen erst dann wieder hervorgebracht werden, wenn die Kohlensäure in ihre Componenten gespalten ist, dazu gehört aber dieselbe lebendige Kraft die bei ihrer Bildung entstanden. Wenn ein Gewehr abgeschossen wird, so erhält die Kugel dadurch ihre Geschwindigkeit, resp. lebendige Kraft, dass die in dem Schiesspulver angehäufte chemische Spannkraft Arbeit leistet. Bei dem Verbrennen des Pulvers stürzen die Atome auf einander los, dadurch entstehen Gase von sehr hoher Temperatur, welche sich mächtig ausdehnen und die Kugel aus dem Lauf treiben. Die Kugel hat lebendige Kraft gewonnen, aber die chemische Spannkraft, welche in dem Schiesspulver gehäuft war, ist verloren gegangen. Wir sehen also, dass, sobald nur Centralkräfte wirken, alles Geschehen in Umsatz von möglicher Arbeit (potentieller Energie) in lebendige Kraft besteht.

Da nun die ganze Welt ein System von Massenpunkten ist, die mit Centralkräften auf einander wirken, ist die Summe der vorhandenen lebendigen Kräfte und des disponibelen Vorrathes noch möglicher Arbeit oder die Summe von kinetischer und potentieller Energie für das ganze Weltall eine für immer constante Grösse. Alles Geschehen in der Welt kann nur darin bestehen, dass die lebendigen Kräfte andere Formen annehmen, oder dass sie in disponibeln Vorrath neuer Arbeit übergehen oder dass durch Entstehen von Bewegung ein solcher entsteht.

Eine sehr wichtige empirische Bestätigung hat das Gesetz von der Erhaltung der Kraft durch die Ermittelung des mechanischen Aequivalents der Wärmeeinheit durch Joule erhalten. Joule liess in einem cylindrischen mit Wasser gefüllten Messinggefäss ein mit sechzehn Schaufeln versehenes Rad sich dadurch drehen, dass ein Gewicht die um die senkrechte Axe des Rades gewickelte Schnur abwickelte. Es wurde durch das niedergehende Gewicht dabei einerseits eine Arbeit verrichtet, andererseits durch die Reibung der Schaufeln am Wasser Wärme erzeugt, und diese beiden Grössen müssen einander gleich sein.

Er fand, dass je eine Wärmeeinheit, d. h. diejenige Wärmemenge, welche 1 kg Wasser von 0^0 auf 1^0 zu erwärmen vermag durch Aufwand von 424·9 Kgm Arbeit erzeugt wird, also dass eine Wärmeeinheit gleich 424·9 Arbeitseinheiten ist. Zwei ähnliche Versuchsreihen, wobei die reibende Flüssigkeit Quecksilber in einem eisernen Gefässe war,

ergaben 425 und 426·3 Kgm und zwei Versuchsreihen, in denen ein konischer Eisenring auf einem andern rieb, beide von Quecksilber umgeben, ergaben 426·7 und 425·6 Kgm. Umgekehrt wird auch bei der Erzeugung von Arbeit durch Wärme dasselbe Verhältniss zwischen Wärme und Arbeit gefunden. Der Versuch lässt sich hier am besten durch Ausdehnung comprimirter permanenter Gase ausführen. Bei dieser Ausdehnung hat das Gas den Luftdruck und den Widerstand der langsam nachgebenden Wand des Gefässes zu überwinden, leistet so Arbeit und kühlt sich dem entsprechend ab. Lässt man Gas plötzlich in einen luftleer gemachten Raum hineinströmen, so ist kein Widerstand vorhanden und es tritt auch keine Abkühlung ein. Nach so ausgeführten Versuchen ergab sich das Wärmeäquivalent bei Anwendung von

atmosphärischer Luft zu	426	Kgm
Sauerstoffgas zu	425·7	„
Stickgas zu	431·3	„
Wasserstoffgas zu	425·3	„

Es zeigt sich also hier eine sehr genaue Uebereinstimmung mit den vorhin gefundenen Zahlen.

Nachdem wir so den Zusammenhang zwischen Wärme und mechanischer Arbeit klar gestellt haben, wenden wir uns zur Besprechung der Frage, welcher Art der Bewegung die Wärme sei. Es lässt sich dies am besten an den Gasen aus einander setzen.

Das Wesen des gasförmigen Aggregatzustandes besteht bekanntlich darin, dass die Gase weder eine selbständige Gestalt wie die festen Körper, noch ein selbständiges Volum wie die Flüssigkeiten besitzen, sondern sich soweit ausbreiten, bis ein äusseres Hinderniss sie zurückhält. Ihr Volum ist allein von dem Drucke, welcher auf ihnen lastet, und von der Temperatur abhängig. Bringt man z. B. einen mit Luft gefüllten Kautschuckballon unter die Glocke der Luftpumpe, so dehnt sich, sobald man die äussere Luft verdünnt, also den Druck, welcher auf dem Ballon lastet, verringert, die in dem Ballon enthaltene Luft allseitig aus, die Ballonhülle zuerst dehnend, dann zerreissend. Ganz das Nämliche tritt ein, wenn man den Ballon, ohne die äussere Luft zu verdünnen, erwärmt.

Die Veränderung des Volumens eines Gases bei verändertem Druck ist durch das Mariotte'sche, die Veränderung desselben bei wechselnder Temperatur durch das Gay-Lussac'sche Gesetz bestimmt.

Das Mariotte'sche Gesetz sagt aus, dass die Volume der Gase sich umgekehrt verhalten wie die Drucke. Sind V und P Volum und Druck eines Gases, so ist das Volum V_1 desselben Gases bei dem Drucke P_1 bestimmt durch die Gleichung:

$$\frac{V}{V_1} = \frac{P_1}{P}; \; V_1 = \frac{VP}{P_1}.$$

Ist also das Volum eines Gases bei einem Drucke von 760 mm Quecksilber = 1 Liter, so ist es bei einem Drucke von 2×760 mm = $^1/_2$ Liter, bei einem Drucke von $\frac{760}{2}$ mm = 2 Liter.

Dieses Gesetz gilt aber für alle Gase nur annähernd; am genauesten folgen ihm die Gase, welche sehr schwer zu Flüssigkeiten zu verdichten sind,

wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, atmosphärische Luft. Bei mässig starkem Drucke (bis zu 30 Atmosphären) weichen die drei letzten Gase insofern von dem Gesetze ab, als das Volum in etwas rascherem Verhältniss abnimmt, als der Druck wächst, während beim Wasserstoff das Umgekehrte der Fall ist. Bei sehr starkem Drucke dagegen werden alle diese Gase ebenso wie der Wasserstoff viel weniger zusammengedrückt, als es das Mariotte'sche Gesetz verlangt. Solche Gase, welche bei starkem Drucke sich zu Flüssigkeiten condensiren lassen, wie Schwefeldioxyd, Chlor, Ammoniak, werden nahe dem Condensationspunkte viel stärker comprimirt, als es dem Gesetz entspricht. Diese Gase folgen dem Mariotte'schen Gesetz aber bei höheren Temperaturen.

Nach dem Gay-Lussac'schen Gesetz dehnen sich alle Gase bei gleicher Temperaturerhöhung um gleich viel aus und zwar für je 1^0 C. um $\frac{1}{273}$ oder um 0·003665 ihres Volumens bei 0^0. Bezeichnet also V_0 das Volum eines Gases bei 0^0, so ist das Volum V desselben bei t^0

$$V = V_0 + \frac{1}{273}\, t V_0 = V_0 \left(1 + \frac{1}{273}\, t\right),$$

ebenso das Volum V_1 eines Gases bei $t_1{}^0$

$$V_1 = V_0 \left(1 + \frac{1}{273}\, t_1\right),$$

also

$$\frac{V}{V_1} = \frac{1 + \frac{1}{273}\, t}{1 + \frac{1}{273}\, t_1} = \frac{1 + 0{\cdot}003665\, t}{1 + 0{\cdot}003665\, t_1}$$

$$V_1 = \frac{V\,(1 + 0{\cdot}003665\, t_1)}{1 + 0{\cdot}003665\, t}.$$

Verändert sich Druck und Temperatur zugleich, so wirken beide Gesetze. Ein Volum V unter dem Drucke P und von der Temperatur t hat also bei dem Drucke P_1 und der Temperatur t_1 das Volum

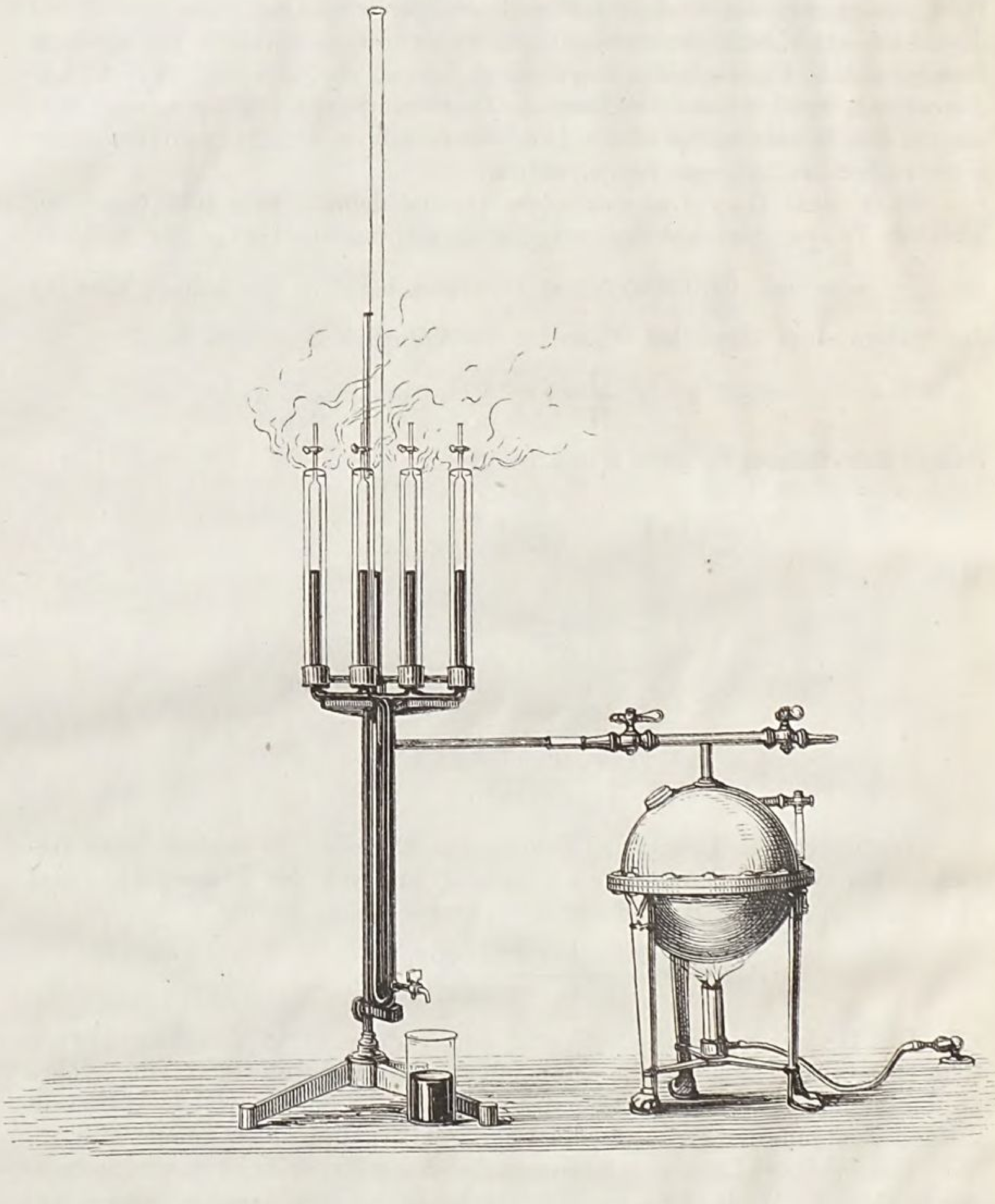
$$V_1 = \frac{V P\,(1 + 0{\cdot}003665\, t_1)}{P_1\,(1 + 0{\cdot}003665\, t)}.$$

Das Gay-Lussac'sche Gesetz gilt aber ebenso wie das Mariotte'sche Gesetz nur annähernd. Man pflegt als ein ideales Gas ein solches zu bezeichnen, welches beiden Gesetzen genau folgen würde. Diesem idealen Zustande nähern sich alle Gase mit Erhöhung der Temperatur.

Um das Gay-Lussac'sche Gesetz durch das Experiment zu veranschaulichen, hat A. W. Hofmann einen sehr geeigneten Apparat angegeben. Derselbe besteht aus einer U-Röhre, Fig. 11 (a. f. S.), mit sehr ungleichen Schenkeln. Der lange Schenkel ist oben offen und erweitert sich zu einer trichterförmigen Mündung; der kurze Schenkel trägt einen horizontalen Glasarm und aus diesem steigen vier verticale Zweigröhren auf, deren obere Enden durch Glashähne geschlossen sind; diese vier Glasröhren sind ausserdem mit oben offenen, unten in federnde Metallhülsen einsitzenden Glascylindern umgeben; die federnden Hülsen communiciren mit einer

horizontalen Metallröhre, die ihrerseits wieder mit einem kleinen Dampfkessel in Verbindung steht. Der ganze Apparat ist mit Quecksilber gefüllt. Um den Apparat weniger zerbrechlich zu machen, kann man auch

Fig. 11.



den horizontalen Glasarm durch einen solchen von Eisen ersetzen, in welchen dann die metallgefassten Röhren unmittelbar eingeschraubt sind. Zur Einfüllung der Gase — man wählt zweckmässig die früher S. 42 u. ff. betrachteten: Wasserstoff, Sauerstoff, Chlorwasserstoff, Ammoniak — werden die Spitzen der betreffenden Röhren durch Kautschukschläuche mit geeigneten Gasentwickelungsapparaten in Verbindung gesetzt und nach dem Oeffnen der Hähne das Quecksilber aus dem im unteren Theile des

Apparates angebrachten Glashahn abgelassen. Durch geeignete Handhabung der Hähne gelingt es, die vier Röhren etwa zur Hälfte mit gleichen Mengen der zu untersuchenden Gase zu füllen, deren Volum durch Kautschukringe bezeichnet wird. Leitet man jetzt den Dampf siedenden Wassers durch die Glascylinder, welche die vier Glasröhren umfangen, so beobachtet man, dass sich alle vier Gase genau in demselben Maasse ausdehnen und, sobald man den Apparat erkalten lässt, auch wieder zusammenziehen.

Wir haben vorhin gesehen, dass die Gase sich immerfort auszudehnen bestrebt sind. Würde man in einen gasleeren Raum auch nur eine sehr geringe Menge Gas bringen, so würde sich dieses mit grosser Schnelligkeit in dem ganzen Raume gleichmässig vertheilen, so dass überall dieselbe Dichtigkeit herrschen würde.

Für dieses unbegrenzte Ausdehnungsvermögen sind zwei Erklärungen angegeben worden. Die erste geht von der Annahme aus, dass die Gasmolecüle sich gegenseitig abstossen und also, auch wenn sie ruhen, das Streben haben, immer weiter aus einander zu gehen. Diese von Newton aufgestellte Erklärung widerspricht aber den Resultaten von Thomsen und Joule angestellter Experimente, bezüglich des Einströmens comprimirter Gase in den luftleeren Raum (vergl. S. *56*), denen zufolge eher eine schwache Anziehung der Molecüle als eine Abstossung derselben möglich erscheint.

Die zweite Erklärung, welche mit allen Thatsachen vollkommen im Einklange steht, geht davon aus, dass die Gasmolecüle ganz unabhängig von einander im Raume umherfliegen und so geradlinig ihre Bahn verfolgen, bis sie auf ein anderes Molecül oder eine feste Wand stossen und von diesen wie elastische Kugeln in entgegengesetzter Richtung zurückprallen. Diese Erklärung wurde schon von Daniel Bernoulli ausgesprochen und später von Krönig, Clausius und Maxwell zu einer mathematisch entwickelten Theorie ausgebildet. Man bezeichnet dieselbe als die dynamische oder besser kinetische Theorie der Gase.

Nach derselben bewegen sich also die Molecüle eines Gases unabhängig, d. h. ohne einander anzuziehen oder abzustossen, unregelmässig durch einander. Man hat daher ein Gas wohl mit einem über dem Wasser tanzenden Mückenschwarm verglichen, nur muss man sich das Gas aus unendlich viel kleineren und unendlich viel dichter gedrängten Theilchen bestehend denken. Diese geradlinige Bewegung der Molecüle führt aber nothwendig auch eine Bewegung der das Molecül zusammensetzenden Atome herbei. Stossen zwei Molecüle an einander, so wird eine Verschiebung der Atome eintreten und dadurch eine Vibration derselben hervorgebracht werden. Ebenso muss durch nicht centralen Stoss eine drehende Bewegung der Molecüle selbst wie der Atome entstehen.

Wir unterscheiden daher zwischen Atombewegung und Molecularbewegung. Die letztere ist allein die fortschreitende Bewegung des Schwerpunktes des Molecüls; die erstere die Bewegung der Atome innerhalb des Molecüls, welche sie ausführen können, ohne den Zusammenhang des Molecüls zu zerreissen. Die Summe der lebendigen Kräfte aller dieser Bewegungen macht den gesammten Wärmeinhalt eines Gases, seine gesammte mechanische Energie aus.

Wir haben bisher den Einfluss äusserer Kräfte auf die Molecüle nicht berücksichtigt. Durch die stets auf dieselben wirkende Schwerkraft wird

nur bewirkt, dass die Bahnen der Molecüle nicht ganz geradlinig, sondern parabolisch gekrümmt sind. Diese Krümmuug ist jedoch nur eine sehr unbedeutende, da die Schnelligkeit der Molecüle sehr gross ist. Ferner ist die Voraussetzung nicht ganz richtig, dass die Molecüle sich gar nicht anziehen. Diese Anziehung ist aber nur eine äusserst geringe und wird nur wirksam, wenn sich die Molecüle sehr nahe kommen. Es wird durch dieselbe dann eine Aenderung der Bewegungsrichtung der Molecüle hervorgebracht. Ein Gas, bei dem die Cohäsion der Molecüle völlig = 0 wäre, würde dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz genau folgen; man bezeichnet dasselbe deshalb als ein ideales Gas.

Die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Molecüle bewegen, ist von der Temperatur abhängig. Je höher diese, desto stärker ist die Molecularbewegung.

Die Geschwindigkeiten der Molecüle sind durchaus für jedes einzelne Molecül bei derselben Temperatur nicht gleich, sondern schwanken innerhalb nicht sehr eng liegender Grenzen; es lässt sich jedoch immer eine mittlere Geschwindigkeit angeben, d. h. die Summe der Geschwindigkeiten aller Molecüle, dividirt durch die Anzahl derselben, welche man als eine für alle gleiche in der Rechnung annehmen kann. Wenn im Folgenden von Geschwindigkeit die Rede ist, so ist immer diese mittlere gemeint [1]).

Wir haben nun eine vollkommen deutliche Einsicht von dem, was man unter Molecül und Atom versteht: das Molecül ist das kleinste, sich selbständig im Raum bewegende Ganze; die Atome sind die Bestandtheile des Molecüls.

Was die Grösse der Molecüle betrifft, so haben L. Meyer [2]) und A. Naumann [3]) zunächst die relativen Räume, welche die kugelförmig gedachten Gasmolecüle mit ihrer Masse (resp. ihrer Wirkungsphäre) erfüllen, aus den Reibungscöfficienten für 19 Gase berechnet. Die nach H. Kopp's Regel bestimmten Molecularvolume dieser Körper im flüssigen Zustand zeigen grösstentheils dieselben Verhältnisse.

Nachstehende Tabelle gibt die relativen Zahlenwerthe nach Meyer, welche auf das Molecularvolum der schwefligen Säure im flüssigen Zustand = 43·9 bezogen sind, und nach Naumann, für welche die den Wasserstoff betreffenden Werthe = 1 gesetzt sind.

Bezüglich der absoluten Grösse der Molecüle gestatten uns, wie W. Thomson [4]) ausführt, die Versuche von Cagniard de la Tour, Faraday, Regnault und Andrews über die Verdichtung der Gase nicht zu glauben, dass irgend eines der gewöhnlichen Gase vierzigtausendmal dichter gemacht werden könne, als es bei gewöhnlichem atmospärischem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur ist, ohne dass das ganze Volum auf etwas kleineres gebracht würde, als die Summe der Volume der Gasmolecüle ist. Hiernach kann, gemäss einem gleich zu erwähnenden Satze von Clausius (S. 66), die durchschnittliche Länge der Bahn

[1]) Nach dem Gesetz von Maxwell sind die möglichen Werthe, welche die Componenten der molecularen Geschwindigkeiten annehmen können, auf die vorhandene Zahl von Molecülen nach derselben Regel vertheilt, nach welcher die Methode der kleinsten Quadrate die möglichen Beobachtungsfehler auf die angestellten Beobachtungen zu vertheilen vorschreibt.

[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **5**, 129. — [3]) Daselbst, 252. — [4]) Nature, Nr. 22, März 1870; Sillim. Amer. J. of sc. (2) **50**, 38; Ann. Chem. Pharm. **157**, 54.

Namen der Gase	Formel	Verhältnisse der			
		Molecular-volume		Molecular-querschn.	Molecular-halbmesser
		L. Meyer	A. Naumann		
Wasserstoff	H_2	6·0	1	1	1
Sauerstoff	O_2	13·8	2·32	1·75	1·32
Stickstoff	N_2	15·3	2·57	1·88	1·37
Chlor	Cl_2	44·1	7·41	3·80	1·95
Kohlenoxyd	CO	15·4	2·59	1·88	1·37
Stickoxyd	NO	15·9	2·68	1·93	1·39
Chlorwasserstoff	HCl	24·1	4·06	2·54	1·59
Kohlensäure	CO_2	26·7	4·49	2·72	1·65
Stickoxydul	N_2O	26·7	4·49	2·72	1·65
Schwefelwasserstoff . .	H_2S	30·0	5·04	2·94	1·71
Schwefeldioxyd	SO_2	43·9	7·38	3·79	1·95
Ammoniak	NH_3	23·6	3·96	2·50	1·58
Cyan	C_2N_2	55·1	9·26	4·41	2·10
Sumpfgas	CH_4	19·4	3·22	2·18	1·48
Methylchlorid	CH_3Cl	48·2	8·10	4·03	2·01
Aethylen	C_2H_4	33·6	5·65	3·17	1·78
Aethylchlorid	C_2H_5Cl	66·0	11·09	4·97	2·23
Methyläther	C_2H_6O	53·8	9·05	4·34	2·08

zwischen einem Zusammenstoss und einem folgenden nicht mehr als das Fünftausendfache von dem Durchmesser des Gasmolecüls sein und die Zahl der Molecüle in der Volumeinheit nicht grösser sein als 25000000, dividirt durch das Volum einer Kugel, deren Halbmesser diese durchschnittliche Länge der Bahn ist. Nach Clausius ist letztere $= \frac{1}{100000}$ cm. Danach kann der Durchmesser des Gasmolecüls nicht kleiner sein als $\frac{1}{500000000}$ cm und die Anzahl von Molecülen in 1 cbcm Gas nicht grösser als 6×10^{21} (d. h. das Sechstausendmillionenfache von dem Millionenfachen einer Million).

Ueber die Constitution der festen und flüssigen Körper wissen wir viel weniger wie über die der gasförmigen. Nach Clausius [1]) ist die Bewegung im festen Zustande der Art, dass sich die Molecüle um gewisse Gleichgewichtslagen bewegen, ohne diese, so lange nicht fremde Kräfte auf sie wirken, ganz zu verlassen. Die Bewegung lässt sich also bei

[1]) Pogg. Ann. 100, 353.

festen Körpern als eine vibrirende bezeichnen. Indess kann sie doch noch von sehr complicirter Art sein. Erstens können die Bestandtheile eines Molecüls unter sich, und zweitens die ganzen Molecüle als solche vibriren und die letzteren Vibrationen können wieder in Hin- und Herbewegungen des Schwerpunktes und in Drehungsschwingungen um den Schwerpunkt bestehen.

Im flüssigen Zustande haben die Molecüle keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr. Sie können sich um ihren Schwerpunkt ganz herumdrehen, und auch der Schwerpunkt kann sich ganz aus seiner Lage fortbewegen. Die aus einander treibende Bewegung ist aber im Verhältniss zu der gegenseitigen Anziehung der Molecüle nicht stark genug, um die Molecüle ganz von einander zu trennen. Es haftet zwar nicht mehr ein Molecül an bestimmten Nachbarmolecülen, aber es verlässt diese doch nicht von selbst, sondern nur unter Mitwirkung der Kräfte, welche es von anderen Molecülen erleidet, zu denen es dann in dieselbe Lage kommt, wie zu seinen bisherigen Nachbarmolecülen. Es findet also in der Flüssigkeit eine schwingende, wälzende und fortschreitende Bewegung der Molecüle statt, aber so, dass die Molecüle dadurch nicht aus einander getrieben werden, sondern sich auch ohne äusseren Druck innerhalb eines gewissen Volumens halten. Die Dichtigkeiten der bekannten flüssigen und festen Körper sind fünfhundert- bis sechzehntausendmal so gross als die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft unter gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur, und die Anzahl der Molecüle in 1 cbcm mag daher zwischen 3×10^{24} und 10^{26} sein (d. h. zwischen dem Dreimillionenfachen von dem Millionenfachen einer Million und dem Hundertmillionenfachen von dem Millionenfachen einer Million). Hieraus lässt sich (wenn wir eine cubische Anordnung der Molecüle annehmen) der Abstand zwischen einem Mittelpunkt und dem nächsten Mittelpunkt in festen und flüssigen Körpern als zwischen $\frac{1}{140\,000\,000}$ und $\frac{1}{460\,000\,000}$ cm betragend schätzen.

Um sich eine Vorstellung zu bilden von dem Grade der Grobkörnigkeit, welche durch diese Schlussfolgerung angezeigt wird, denke man sich einen Regentropfen oder eine erbsengrosse Glaskugel, vergrössert bis zu der Grösse der Erde, so dass jedes darin enthaltene Molecül in demselben Verhältnisse vergrössert werde. Die so vergrössert sich zeigende Structur würde grobkörniger sein als die eines Haufens von feinem Schrot, aber wahrscheinlich weniger grobkörnig als die eines Haufens von Cricket-Bällen.

Wir sehen also, dass die Molecüle eine, wenn auch nur sehr kleine, doch eine bestimmte, eine untere Grenze nicht überschreitende Grösse besitzen. Dasselbe gilt auch für die Componenten der Molecüle, die Atome. Wir heben hier ausdrücklich hervor, dass diejenigen Atome, welche die Chemie annimmt, noch die allgemeinen Eigenschaften der Materie, vor allem Raumerfüllung und Zusammendrückbarkeit und Ausdehnbarkeit besitzen. Absolut harte Atome sind ein Unding, da zwischen diesen jede Wechselwirkung unmöglich ist[1]). Die Chemie will also keineswegs die

[1]) Wenn zwei (räumlich ausgedehnte) Atome nach irgend einer Function der Entfernung auf einander wirken, so ist die Beschleunigung der einander näher liegenden Punkte eine andere als die der entfernteren. Es muss also nothwendig

allgemeinen Eigenschaften der Materie durch die Atome erklären, sondern setzt dieselben vielmehr bei den Atomen voraus. Sie nimmt nichts weiter an, als dass die Theilbarkeit der Materie jenseits des Mikroskops noch stattfinde. Ob die Materie innerhalb der Atome den Raum continuirlich erfüllt oder nicht, bleibt dabei eine unerledigte Frage. Es ist aber auch aus chemischen Gründen durchaus nicht unwahrscheinlich, dass das, was wir jetzt Atome nennen, nicht die letzten discreten Theile der Materie sind. Eine consequente Ableitung aller Eigenschaften der Materie aus der Annahme von Atomen verflüchtigt dieselben zu mathematischen Punkten, zu Grössen, die also keine Raumerfüllung mehr besitzen, sondern nur noch Kraftcentra sind.

Wir wenden uns zur Betrachtung der Gase zurück.

Dadurch, dass die Gasmolecüle gegen eine feste Wand anprallen, wird der Druck, den das Gas ausübt, hervorgebracht, ebenso wie auf eine solche Wand ein Druck hervorgebracht würde, wenn fortwährend mit grosser Schnelligkeit Gummibälle gegen dieselbe geworfen würden. Wir wollen nun untersuchen, inwiefern dieser Druck von der Bewegung der Molecüle, von deren Zahl und von dem gegebenen Volum des Gases abhängt. Wenn wir zwei Räume annehmen, von welchen der erste Molecüle von der Masse M und Geschwindigkeit C, der zweite solche von der Masse m und Geschwindigkeit c enthält, so werden die Drucke P und p, welche auf eine feste Wand ausgeübt werden, sich zunächst wie die Producte dieser beiden Grössen, also wie $MC:mc$ verhalten. Je grösser aber die Geschwindigkeit der Molecüle ist, desto heftiger ist nicht allein ihr Stoss, sondern desto häufiger werden sie auch die Wand treffen, es wird also der Druck nicht der ersten, sondern der zweiten Potenz der Geschwindigkeit proportional sein, d. h.

$$\frac{P}{p} = \frac{MC^2}{mc^2} = \frac{\frac{MC^2}{2}}{\frac{mc^2}{2}},$$

oder die Drucke verhalten sich wie die lebendigen Kräfte der Molecularbewegung.

Es sei ferner V das Volum des einen Raumes und N die Zahl der darin enthaltenen Molecüle, v und n die entsprechenden Grössen des anderen Raumes. Dann kommen auf die Cubikeinheit $N_1 = \frac{N}{V}$ resp. $n_1 = \frac{n}{v}$ Molecüle, auf die Längeneinheit mithin $\sqrt[3]{\frac{N}{V}}$ und $\sqrt[3]{\frac{n}{v}}$ und auf die Quadrateinheit $\sqrt[3]{\frac{N^2}{V^2}}$ und $\sqrt[3]{\frac{n^2}{v^2}}$. Es wird nun der Druck einmal davon abhängen, wieviel Molecüle in der Quadrateinheit enthalten sind, denn dies ist die Zahl, welche im selben Moment gegen die Quadrateinheit der Wand stösst, andererseits auch von der Zahl der in der Längen-

eine (wenn auch nur sehr geringe) Lagenveränderung der einzelnen Punkte der Atome möglich sein.

einheit enthaltenen Molecüle, denn je mehr in dieser enthalten, desto häufiger treffen die Molecüle der Quadrateinheit gegen die Wand; die Drucke verhalten sich also wie die Producte der Molecüle in der Längeneinheit und Quadrateinheit:

$$\frac{P}{p}=\frac{\sqrt[3]{\frac{N}{V}}\sqrt[3]{\frac{N^2}{V^2}}}{\sqrt[3]{\frac{n}{v}}\sqrt[3]{\frac{n^2}{v^2}}}=\frac{\frac{N}{V}}{\frac{n}{v}}=\frac{N}{V}\frac{v}{n}=\frac{N_1}{n_1},$$

d. h. die Drucke verhalten sich umgekehrt wie die Volume und direct wie die Anzahl der Molecüle oder sie verhalten sich wie die Anzahl der Molecüle in der Volumeinheit. Wir haben also hier aus unserer angenommenen Constitution der Gase das Mariotte'sche Gesetz abgeleitet.

Verbinden wir die Abhängigkeit der Masse und Geschwindigkeit mit der von Volum- und Molecülzahl, so erhalten wir:

$$\frac{P}{p}=\frac{\frac{MC^2}{2}}{\frac{mc^2}{2}}\frac{Nv}{Vn} \quad \text{. 1)}$$

Untersuchen wir nun ferner die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur. Nach dem empirischen Gay-Lussac'schen Gesetz nimmt für alle von ihrem Verflüssigungspunkt sehr weit entfernten Gase der Druck bei gleichbleibendem Volum um $^1/_{273} = 0{\cdot}003\,665$ des bei 0^0 stattfindenden Druckes bei Erwärmung um 1^0 zu, unabhängig von der Dichte. Ist also der Druck bei $0^0 = p_0$ und sind t und t_1 die den Drucken P und p entsprechenden Temperaturen, so gilt die Gleichung:

$$\frac{P}{p}=\frac{p_0+\frac{t}{273}p^0}{p_0+\frac{t_1}{273}p^0}=\frac{273+t}{273+t_1}.$$

Die Gleichung $P = p_0 + \frac{t}{273} p_0$ gilt auch dann, wenn t negativ wird, also für Temperaturen unter 0^0. In diesem Falle verringert sich der Druck P fortwährend und endlich muss eine Temperatur eintreten, bei welcher der Druck $= 0$ wird, also überhaupt kein Druck mehr vorhanden ist. Diese Temperatur erfahren wir aus der Gleichung:

$$0 = p_0 - \frac{t}{273} p_0$$

$$t = 273.$$

Bei $-\,273^0$ wird also kein Druck, also auch keine Bewegung, keine Wärme mehr vorhanden sein, es ist der absolute Nullpunkt. Deshalb bezeichnet man die von $-\,273^0$ ab gerechneten Temperaturen als die ab-

soluten Temperaturen, die man mit T, T_1 u. s. w. zu bezeichnen pflegt. Wir können danach obige Gleichung schreiben:

$$\frac{P}{p} = \frac{T}{T_1},$$

d. h. die Drucke verhalten sich wie die absoluten Temperaturen. Bedeuten aber c und c_1 die den absoluten Temperaturen T und T_1 entsprechenden Geschwindigkeiten des nämlichen Gases, dessen Moleculargewicht $= m$, so ist, wie wir früher gesehen:

$$\frac{P}{p} = \frac{\frac{mc^2}{2}}{\frac{m\,c_1{}^2}{2}}$$

also ist auch:

$$\frac{T}{T_1} = \frac{\frac{mc^2}{2}}{\frac{m\,c_1{}^2}{2}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 2)$$

d. h. es verhalten sich die lebendigen Kräfte der Molecularbewegung des nämlichen Gases wie die absoluten Temperaturen.

Wir haben auf diese Weise die Druckverhältnisse bei Aenderung der abhängigen Grössen bestimmt. Die absolute Grösse des Druckes lässt sich ebenfalls nicht schwer ableiten, aber ohne grosse Weitläufigkeit nur durch Anwendung von höherer Mathematik. Wir ziehen es desshalb vor, hier nur den Ausdruck ohne die Ableitung zu geben. Es ist

$$p = \frac{nmc^2}{3v} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 3)$$

Daraus folgen ebenfalls die oben entwickelten Gleichungen:

$$\frac{P}{p} = \frac{\frac{NMC^2}{3V}}{\frac{nmc^2}{3v}} = \frac{Nv\,\frac{MC^2}{2}}{nV\,\frac{mc^2}{2}}.$$

Wir können die Gleichung 3) zunächst zu einem interessanten Schlusse anwenden, nämlich zur Bestimmung der Geschwindigkeit c der einzelnen Gasmolecüle. Das Product nm stellt die Masse des ganzen gegebenen Gasquantums dar. Da nun, wie wir früher gesehen, die Masse gleich ist dem Gewicht, dividirt durch die Beschleunigung g der Schwere, so ist, wenn q das Gewicht der Gasmasse bedeutet:

$$nm = \frac{q}{g}$$

und wenn man diesen Ausdruck in Gleichung 3) einsetzt:

$$c^2 = \frac{3\,g\,pv}{q}.$$

Nehmen wir nun an, es sei 1 kg eines Gases unter dem Druck von 1 Atmosphäre oder von 10333 kg auf den Quadratmeter gegeben. Dann ist $g = 9{\cdot}80896$ m, $p = 10333$, $q = 1$. Es nimmt ferner 1 kg atmosphärischer Luft unter dem Drucke von 1 Atmosphäre und bei 0^0 0·7733 cbm nach Regnault ein. Bedeutet also s das specif. Gew. des betreffenden Gases, so ist das Volum von 1 kg des Gases bei $0^0 = \frac{0{\cdot}7733}{s}$ oder bei der absoluten Temperatur T, wenn diejenige des Nullpunktes $= 273$, $= \frac{0{\cdot}7733}{s} \cdot \frac{T}{273}$. Danach ist also:

$$c^2 = 3 \times 9{\cdot}80896 \times 10333 \times 0{\cdot}7733 \times \frac{T}{273 s} = 235130 \frac{T}{273 s}$$

und

$$c = 485\, m \sqrt{\frac{T}{273\, s}}.$$

Daraus berechnen sich die Geschwindigkeiten der Molecüle (bei 0^0) von

Sauerstoff	zu	461 m
Stickstoff	„	492 „
Wasserstoff	„	1844 „

Im Allgemeinen ist also die Geschwindigkeit der Gase um so grösser, je kleiner ihr specif. Gew., und da der Wasserstoff bis jetzt der leichteste aller Körper ist, so bewegen sich die Molecüle desselben am schnellsten von allen Gasen.

Obgleich nun die Geschwindigkeit der Gasmolecüle eine sehr bedeutende ist, so ist dennoch die mittlere Weglänge derselben nicht sehr gross. Wir haben schon vorhin gesehen, dass ein jedes Molecül sich so lange vorwärts bewegt, bis es eine Wand oder ein anderes Molecül trifft. Da nun die Zahl der Molecüle eine sehr bedeutende ist, so wird auch ein Zusammentreffen der Molecüle sehr häufig sein. Dann aber prallen dieselben, ähnlich wie zwei Billiardkugeln, an einander ab und setzen ihre Bahn in entgegengesetzter Richtung fort. Bald aber treffen sie wieder mit anderen Molecülen zusammen, die Bahn ändert sich wieder und so bewegen sich die Molecüle mit grosser Geschwindigkeit auf einer ziemlich kleinen Strecke hin und her. Denkt man sich in einem begrenzten Raum die Molecüle cubisch angeordnet, so also, dass man sich den ganzen Raum in lauter gleiche, sehr kleine würfelförmige Räume zerlegt denkt, in deren Endpunkten die Centra der Molecüle liegen, und nimmt man an, dass die Entfernung zweier Molecüle, also die Seite eines der kleinen Würfel $= \lambda$ sei, so würde nach Berechnungen von Clausius die mittlere Weglänge der Molecüle $62\,\lambda$ betragen. Da aber die Entfernung λ eine sehr kleine, jedenfalls nur ein geringer Bruchtheil eines Millimeters ist, so ist es auch diese Wegstrecke[1]). Daher kommt es, dass zwei Gasmassen, welche mit einander in Berührung sind, sich nur langsam mischen, dass z. B. Tabacksrauch sich in Zimmern so lange in unbewegten Lagen ausbreitet, oder dass an einem Ende eines Zimmers entwickelte stark riechende

[1]) Sie ist, wie schon S. *61* angegeben wurde, etwa $= \frac{1}{100000}$ cm.

Gase, wie Chlor oder Schwefelwasserstoff, erst nach einigen Minuten am anderen Ende des Zimmers bemerkt werden.

Wir haben vorhin gesehen, dass sich der Gesammtwärmeinhalt eines Gases aus der geradlinigen Bewegung der Molecüle und aus der Bewegung der Bestandtheile derselben, der Atome, zusammensetzt. Es haben nun diese einzelnen Bewegungen ein ganz bestimmtes Verhältniss, sowohl unter sich wie zur Gesammtbewegung. Bei diesem Verhältniss kommen die specifischen Wärmen in Betracht.

Man unterscheidet bekanntlich zwischen specifischer Wärme bei constantem Volum und constantem Druck. Die erste ist diejenige Wärmemenge, welche einem Volum eines Gases, ohne dass die Grösse des Volums, die andere diejenige Wärmemenge, welche einem Volum eines Gases, ohne dass die Grösse des Druckes sich ändert, hinzugefügt werden muss, damit die Temperatur des Gases sich um 1^0 erhöht.

Bei der specifischen Wärme bei constantem Volum wird alle zugeführte Arbeit zur Vergrösserung der Molecular- und Atombewegung verwandt, wesshalb sie auch wohl die wahre Wärmecapacität genannt wird, bei der specifischen Wärme bei constantem Druck dagegen ein Theil der zugeführten Wärme zur Ausdehnung des Volums verbraucht. Die letztere specifische Wärme ist daher immer grösser als die erstere, und zwar ist die Differenz, die Ausdehnungswärme, für alle vollkommenen Gase gleich gross, da diese für gleiche Temperaturerhöhung sich um gleich viel ausdehnen. Bedeutet γ' die specifische Wärme bei constantem Druck, γ die bei constantem Volum, so ist das Verhältniss $\frac{\gamma'}{\gamma}$ für atmosphärische Luft nach genauen Untersuchungen $= 1{\cdot}4053$ und ausserdem $\gamma' = 0{\cdot}23773$. Es ist also:

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = 1{\cdot}4503 = \frac{0{\cdot}23773}{0{\cdot}23773 - (\gamma' - \gamma)}$$

Daraus folgt $\gamma' - \gamma$, also die Ausdehnungswärme:

$$\gamma' - \gamma = 0{\cdot}068562.$$

Bedeutet K die lebendige Kraft der fortschreitenden, H diejenige der Gesammtbewegung, so gilt, wie Clausius gefunden hat, die Gleichung:

$$\frac{K}{H} = \frac{{}^3\!/_2\,(\gamma' - \gamma)}{\gamma}.$$

Daraus hat A. Naumann berechnet, dass der zur fortschreitenden Molecularbewegung verbrauchte Theil von γ, welchen wir mit μ bezeichnen wollen $= {}^3\!/_2\,(\gamma' - \gamma)$, d. h. $= 0{\cdot}102843$ ist. Zieht man diese Zahl und die vorhin berechnete Ausdehnungswärme von γ' ab, so bleibt die zur Atombewegung verwandte Wärme, und dividirt man diese durch die Zahl der in dem Molecül enthaltenen Atome, so erhält man Zahlen die sehr annähernd $= 0{\cdot}03428 = \frac{\gamma' - \gamma}{2}$ sind. Es geht dies aus folgender Tabelle hervor:

Gas	Molecül	n	γ'	$\gamma' - (\mu + 0{\cdot}06856) = \delta$	$\frac{\delta}{n}$
Sauerstoff	O^2	2	0·24049	0·06909	0·03454
Stickstoff	N_2	2	0·23680	0·06544	0·03272
Wasserstoff . . .	H_2	2	0·23590	0·06454	0·03227
Schwefelwasserstoff	SH_2	3	0·286	0·11460	0·03820
Ammoniak	NH_3	4	0·300	0·12860	0·03215

Danach besteht also zwischen den Componenten der specifischen Wärme für constanten Druck die einfache Beziehung, dass sich die Ausdehnungswärme, die Molecularbewegungswärme und die Atombewegungswärme verhalten, wie $2:3:n$, denn

$$\frac{2(\gamma' - \gamma)}{2} : \frac{3(\gamma' - \gamma)}{2} : \frac{n(\gamma' - \gamma)}{2} = 2 : 3 : n.$$

Es ist also die specifische Wärme für constantes Volum:

$$\gamma = (n + 3)\frac{\gamma' - \gamma}{2} = (n + 3) \times 0{\cdot}034,$$

und diejenige für constanten Druck:

$$\gamma' = (n + 5)\frac{\gamma' - \gamma}{2} = (n + 5) \times 0{\cdot}034.$$

Diese specifischen Wärmen gelten für den Druck von einer Atmosphäre; für jeden beliebigen Druck hat man die Ausdrücke mit $\frac{p}{760}$ zu multipliciren.

Wir haben früher gesehen, dass die fortschreitende Bewegung der Molecüle der absoluten Temperatur proportional ist; da nun die Atombewegungswärme, die Wärme, welche durch die intramoleculare Bewegung der Bestandtheile des Molecüls hervorgebracht wird, zu der Molecularbewegungswärme in einem bestimmten Verhältniss steht, so muss auch die Atombewegungswärme der absoluten Temperatur proportional sein. Es ist aber klar, dass, wenn die intramoleculare Bewegung der Bestandtheile gegen einander einen gewissen Grad der Heftigkeit überschreitet, der Zusammenhang des Molecüls aufgehoben werden muss. Sobald die schwingende Bewegung der Atome einen bestimmten Grad überschritten hat, wird die Amplitude der Schwingung unendlich gross werden, d. h. es werden die das Molecül zusammensetzenden Atome auseinander fliegen [1]).

Es geht also daraus hervor, dass eine jede chemische Verbindung durch die Wärme gelöst werden kann. Dies ist in der That der Fall, und zwar bezeichnet man das allmälige Zerfallen einer Verbindung in

[1]) Durch eine mathematische Betrachtung lässt sich dies bestimmt nachweisen; vgl. Michaelis, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 48.

ihre Componenten durch die Wärme als Dissociation. Da wir früher gesehen haben, dass die Geschwindigkeit der Molecularbewegung, und also auch die der Atombewegung durchaus nicht für die einzelnen Molecüle und deren Atome eine gleiche, sondern eine in ziemlich weiten Grenzen schwankende ist, so wird die Dissociation nicht bei einer bestimmten Temperatur vollständig sein, sondern innerhalb eines Temperaturintervalls verlaufen. Es wird dies später (z. B. S. 607) an bestimmten Beispielen völlig klargestellt werden. Bei jeder Dissociation, bei welcher ein Gas entsteht, findet ferner für jede bestimmte Temperatur eine constante Dissociationsspannung statt. Wenn man z. B. Calciumcarbonat erhitzt, so zerfällt es in Kalk und Kohlensäure. Führt man diese Zersetzung in einem geschlossenen mit Manometer verbundenen Gefäss aus, so wird für jede bestimmte Temperatur so viel Kohlensäure entwickelt, dass die Tension derselben eine constante ist. So lange man auch das Calciumcarbonat erhitzt, wenn nur die Temperatur constant bleibt, die Tension ändert sich nicht. Bei erhöhter Temperatur steigt auch die Tension, ist aber dann wieder für diese bestimmte erhöhte Temperatur eine constante. Oeffnet man das Gefäss und lässt die Kohlensäure ausströmen und verschliesst dasselbe dann wieder, so wird nach einiger Zeit wieder die der betreffenden Temperatur zukommende Tension eintreten. Man kann dies mit demselben Erfolg so lange wiederholen, als noch unzersetzte chemische Verbindung vorhanden ist. Dies ist ein wichtiges Unterscheidungsmittel zwischen chemischer Verbindung und Absorption. Hat ein fester Körper ein Gas nur absorbirt, so wird bei constanter Temperatur und bei wiederholtem Oeffnen und Ausströmenlassen des entwickelten Gases die Tension immer mehr abnehmen und schliesslich $= 0$ werden. Es gilt dies aber nur für feste Körper und Gase, nicht aber für Flüssigkeiten und Gase.

Dass die fortschreitende Bewegung der Molecüle der Temperatur proportional sei, haben wir bis jetzt nur für das nämliche Gas erwiesen. Es wurde jedoch schon von Clausius als ausserordentlich wahrscheinlich ausgesprochen, dass die einzelnen Molecüle aller Gase in Bezug auf ihre fortschreitende Bewegung gleiche lebendige Kraft haben. Später ist dies von Maxwell[1]) bewiesen worden. Als empirische Beweisgründe kann man dafür anführen, dass bei der Diffusion zweier Gase von gleicher Temperatur keine Temperaturänderung eintritt. Wäre die lebendige Kraft der Molecularbewegung für beide Gase bei gleicher Temperatur eine verschiedene, so müsste bei der Diffusion durch den häufigen Zusammenstoss der Molecüle der beiden Gase ein Ausgleich eintreten, nach welchem die mittlere lebendige Kraft der Molecularbewegung verschieden von jeder der einzelnen sein würde; es müsste also auch die Temperatur des Gasgemisches eine andere sein als die der einzelnen Gase. Wenn aber die lebendige Kraft der Molecüle aller Gase bei derselben Temperatur eine gleiche ist, so gilt die früher abgeleitete Gleichung:

$$\frac{T}{T_1} = \frac{mc^2}{mc_1^2}$$

[1]) Phil. Mag. 1860 (4) **19**, 22; 1868 (4) **35**, 185; Phil. Trans. 1867, 1. Vergleiche Mees, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1871, 198; L. Boltzmann, Wien. akad. Sitz.-Ber. **58**, 517; **63**, 397 u. 679; **66**, 275 und O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, mathematische Zusätze, 2. Capitel.

nicht allein für dasselbe, sondern auch für verschiedene Gase, und es ist

$$\frac{T}{T_1} = \frac{\frac{M\,C^2}{2}}{\frac{m\,c^2}{2}}.$$

Dadurch geht Gleichung 1) S. *64* über in

$$\frac{P}{p} = \frac{T N v}{T_1 n V}.$$

Daraus folgt aber, dass Gase bei gleichem Druck, gleicher Temperatur und gleichem Volum auch die nämliche Zahl von Molecülen enthalten, denn setzt man $P = p$, $T = T_1$ und $V = v$, so wird auch $N = n$. Da nun aber die Gewichte gleicher Räume sich wie die specifischen Gewichte verhalten, und in diesen Räumen gleich viel Molecüle enthalten sind, so folgt weiter, dass die Gewichte der Molecüle sich wie die specifischen Gewichte verhalten. Dieses Gesetz, welches zuerst von Avogadro als ausserordentlich wahrscheinlich ausgesprochen und später, wie wir gesehen haben, durch die mechanische Wärmetheorie bewiesen wurde, ist eins der Fundamentalgesetze der Chemie. Es wird gewöhnlich als das Avogadro'sche Gesetz bezeichnet. Setzen wir danach das Moleculargewicht irgend eines Gases als ein bestimmtes, so können wir von den Elementen oder Verbindungen, die sich im gasförmigen Zustande erhalten lassen, die Moleculargewichte berechnen. Man pflegt das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 zu setzen, und es ist dann am einfachsten anzunehmen, dass das Moleculargewicht = 2, dass also das Molecül Wasserstoff aus zwei Atomen bestehe. Bedeutet M das Moleculargewicht irgend eines Körpers und s das specifische Gewicht desselben im Gaszustande, so gilt die Proportion:

$$0{\cdot}06926 : 2 = s : M$$

$$M = \frac{2\,s}{0{\cdot}06926} = 28{\cdot}87\,s.$$

Danach lässt sich also von allen Elementen und Verbindungen, deren Dampfdichte bekannt ist, das Moleculargewicht berechnen. Von den Elementen ist die Dampfdichte nur weniger, etwa von einem Fünftel derselben bekannt, da die meisten erst bei Temperaturen flüchtig sind, bei welchen unsere experimentellen Hülfsmittel zur Bestimmung der Dampfdichte uns den Dienst versagen. Die nachfolgende Tabelle enthält in der ersten Columne die Dampfdichte der Elemente, in der zweiten die Temperatur, bei welcher die Bestimmung ausgeführt wurde, in der dritten das berechnete Moleculargewicht und in der vierten das, wie wir gleich sehen werden, corrigirte:

Elemente	Dichte d	t	28·87 d	M
Wasserstoff	0·06926	0°	2	2
Stickstoff	0·9713	0	28·04	28
Sauerstoff	1·10563	0	31·92	32
Chlor	2·450	200	70·73	72
Brom	5·54	100	159·9	160
Jod	8·72	185	251·7	254
Schwefel	2·23	860	64·4	64
Selen	5·68	1420	161·1	158
Tellur	9·08	1440	262·1	256
Phosphor	4·35	500	125·6	124
Arsen	10·2	860	294·5	300
Cadmium	3·94	1040	113·7	112
Quecksilber	6·98	446	201·5	200

S. 35 u. ff. haben wir gesehen, dass die Elemente sich unter einander nur in ganz bestimmten Gewichts- und Volumverhältnissen vereinigen, dass z. B. sich mit 1 Thl. Wasserstoff 35·5 Thle. Chlor, oder 8 und 16 Thle. Sauerstoff verbinden. Diese Zahlen, welche wir Verbindungsgewichte nennen wollen, müssen jedenfalls das Atomgewicht des betreffenden Elements oder ein Multiplum desselben angeben; ebenso müssen aber auch die eben bestimmten Moleculargewichte in einfachem Verhältniss zu den Atomgewichten stehen, da ja ein Molecül eine Atomgruppe darstellt; folglich muss auch zwischen dem Verbindungsgewicht und dem Moleculargewicht eine einfache Beziehung bestehen.

Die Dichte des Chlorwasserstoffs ist z. B. nach Biot und Arago (S. 313) = 1·247, also das Moleculargewicht = 28·87 × 1·247 = 36·00, während, wie wir früher gefunden, das Verbindungsgewicht = 36·5 ist. Ebenso ist die Dichte des Wasserdampfs nach Gay-Lussac (S. 147) = 0·6235, also das Moleculargewicht = 28·87 × 0·6235 = 17·99. Mit einem Gewichtstheil Wasserstoff verbinden sich aber 8 Thle. Sauerstoff; die entstandene Wassermenge 9 Thle. ist nahezu gleich der Hälfte des Moleculargewichts, also das stöchiometrisch berechnete Moleculargewicht = 18.

Das so corrigirte Moleculargewicht ist im allgemeinen genauer wie das aus der Dampfdichte berechnete. Erstens deswegen, weil die analytischen Methoden eine grössere Genauigkeit zulassen, als die Bestimmung des specifischen Gewichts der Gase, und zweitens weil das Avogadro'sche Gesetz streng nur für ideale Gase gilt, d. h. für solche, bei denen die einzelnen Molecüle absolut keine Anziehung mehr zu einander besitzen, bei welchen also das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz in aller Strenge gilt. Dies ist aber bei vielen Gasen nur sehr angenähert der Fall. Da mit Erhöhung der Temperatur die Gase sich dem idealen Zustand mehr nähern, so gibt das bei höherer Temperatur

bestimmte specifische Gewicht öfter genauere Moleculargewichtszahlen als das bei niederer Temperatur bestimmte. Das specifische Gewicht des Chlorgases ist z. B. bei $20^0 = 2{\cdot}4807$, bei $200^0 = 2{\cdot}4502$ (S. 280). Das aus der ersten Zahl berechnete Moleculargewicht ($28{\cdot}87 \times 2{\cdot}4807$) ist $= 73{\cdot}28$; das aus der zweiten Zahl berechnete ($28{\cdot}87 \times 2{\cdot}4502$) $= 70{\cdot}738$, während das aus den Verbindungsgewichten abgeleitete $=$ $70{\cdot}74$ ist.

Andere Dämpfe haben ein mit der Temperatur bis zu einem gewissen Grade sehr veränderliches specifisches Gewicht. Dasjenige des Schwefeldampfes ist z. B. bei etwa $500^0 = 6{\cdot}6$, bei 800^0 bis $1000^0 = 2{\cdot}2$. Es rührt dies wahrscheinlich daher, dass bei niedriger Temperatur das Molecül Schwefel aus einer bedeutend grösseren Anzahl von Atomen besteht, als bei höherer. Der ersten Zahl würden 6, der letzteren 2 Atome im Molecül entsprechen (vergl. S. 546).

Durch die stöchiometrischen Verhältnisse lässt sich auch dann, wenn die Dampfdichte einer Verbindung nicht unmittelbar, sondern nur das Volumverhältniss des einen Bestandtheiles zu der ganzen Verbindung bekannt ist, das Moleculargewicht bestimmen. Es ist z. B. das specifische Gewicht des Selen- und Tellurwasserstoffs nicht bekannt, man weiss aber, dass, wenn diese Gase mit Zinn erhitzt werden, ein dem ihrigen gleiches Volum Wasserstoff hinterbleibt. Danach enthält jedes Theilchen Selen- oder Tellurwasserstoff genau so viel Wasserstoff, als in einem Theilchen Wasserstoff im freien Zustande enthalten ist, also zwei Atome. Da nun nach der Zusammensetzung des Selenwasserstoffs auf 1 Thl. Wasserstoff 39·5 Thle. Selen und im Tellurwasserstoff 64 Thle. Tellur kommen, so besteht der Selenwasserstoff aus 2 Thln. Wasserstoff und 79 Thln. Selen, der Tellurwasserstoff aus 2 Thln. Wasserstoff und 128 Thln. Tellur. Die betreffenden Moleculargewichte sind also 81 und 130, und die daraus berechneten Dichten $= 2{\cdot}805 \left(\frac{81}{28{\cdot}87}\right)$ und $4{\cdot}5 \left(\frac{130}{28{\cdot}87}\right)$.

Nach dem Avogadro'schen Gesetz lassen sich natürlich nur die Moleculargewichte derjenigen Verbindungen bestimmen, die unzersetzt flüchtig sind, in deren Dampf die betreffende Verbindung noch als Ganzes und nicht allein ihre Componenten enthalten sind. Es gibt eine Reihe von Verbindungen, die dieser Forderung nicht genügen. Das bekannte Salz Salmiak (Chlorammonium) z. B. lässt sich zwar sublimiren, aber der Dampf desselben besteht nicht aus unzersetzten Chlorammonium-Molecülen, sondern nur aus den Componenten derselben, Ammoniak und Salzsäure, die sich beim Erkalten wieder vereinigen. Die Dampfdichte des Salmiaks ist daher nicht die dieser Verbindung, sondern die Summe derjenigen von Ammoniak und Salzsäure. Ebenso zerfällt die englische Schwefelsäure im Dampfzustande in Schwefeltrioxyd und Wasser, das Phosphorchlorid in Phosphorchlorür und Chlor. Wir werden auf diese Verbindungen später noch zurückkommen.

Nachdem wir die Moleculargewichte einer Reihe von Elementen und Verbindungen bestimmt, fragt es sich, wie wir die relativen Atomgewichte berechnen. Es ist dies im allgemeinen auf dreifache Weise möglich: 1) aus dem Moleculargewicht, d. h. aus der Dichte der Gase, 2) aus der specifischen Wärme der Elemente im festen Zustand, und 3) durch den Isomorphismus.

Da das Molecül im allgemeinen eine Atomgruppe ist, so muss zunächst das Moleculargewicht immer ein ganzes Vielfaches des Atomgewichts sein. Wir setzen das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 und nehmen, was zunächst am einfachsten, an, dass das Molecül Wasserstoff aus 2 Atomen bestehe. In der Chlorwasserstoffsäure ist 1 Gewthl. Wasserstoff mit 35·5 Gewthln. Chlor verbunden. Bezeichnen wir nun analog S. *40* ein Atom Wasserstoff mit dem Anfangsbuchstaben des lateinischen Namens (*Hydrogenium*) H, ein Atom Chlor mit Cl u. s. w., so würden wir Chlorwasserstoff schreiben können HCl_n, wenn n die Anzahl der Chloratome bedeutet, wobei aber immer 35·5 = dem nfachen des Atomgewichts sein muss. Wir haben nun unter Atomgewicht die kleinste untheilbare Masseneinheit verstanden. Es gibt aber keine Verbindung, welche auf 1 Gewthl. Wasserstoff weniger als 35·5 Thle. Chlor enthält; 35·5 Thle. Chlor erscheinen also als die kleinste untheilbare Masseneinheit, als ein Atom. Wir setzen deshalb $n = 1$ und das Atomgewicht des Chlors Cl = 35·5. Sowie jedoch eine Verbindung endeckt würde, welche auf 1 Gewthl. Wasserstoff weniger als 35·5 Thle. Chlor enthielte, würde dieser Schluss hinfällig und es wäre das Chloratom entsprechend niedriger zu setzen. — Mit 1 Gewthl. Wasserstoff verbinden sich ferner 8 Gewthle. Sauerstoff; da das Moleculargewicht des entstandenen Wasserdampfes = 18 ist, so besteht dasselbe aus 2 Gewthln. Wasserstoff und 16 Gewthln. Sauerstoff. Würden wir das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8 setzen, und dasselbe mit O (*Oxygenium*) bezeichnen, so wäre die Molecularformel des Wassers H_2O_2. Es gibt nun aber keine Verbindung, in deren aus der Dampfdichte abgeleiteten Molecularformel weniger Sauerstoff als die durch O_2 ausgedrückte Menge vorkommt; wir nehmen daher nicht O = 8, sondern O = 16 als Atomgewicht, als die kleinste untheilbare Masseneinheit an, und schreiben die Formel des Wassers = H_2O. In derselben Weise lassen sich die Atomgewichte einer Reihe anderer Elemente ableiten, aber immer nur unter der Annahme, dass keine Verbindung existenzfähig ist, die weniger Gewichtstheile der betreffenden Substanz mit 1 Gewthl. Wasserstoff enthält als die bekannten. Die Kenntniss der Gas- oder Dampfdichte gibt also unmittelbar nur den Maximalwerth an, welcher denselben beigelegt werden darf, lässt aber unentschieden, ob nicht etwa das Atomgewicht in Wirklichkeit nur ein rationeller Bruchtheil jenes Maximalwerthes ist [1].

In der folgenden Tabelle sind die Elemente, deren Atomgewichte in der genannten Weise abgeleitet sind, nebst den entsprechenden Verbindungen, deren Dichte und Molecularformel angegeben:

[1]) Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie. 3. Aufl. Breslau 1876, 51.

Elemente	Verbindungen		d	28·87 d	M
Chlor 35·37 . .	Chlorwasserstoff	1 Thl. Wasserstoff 35.37 Thle. Chlor	1·247	36	36·37
Brom 79·75 . .	Bromwasserstoff	1 Thl. Wasserstoff 79·75 Thle. Brom	2·73	—	80·75
Jod 126·53 . . .	Jodwasserstoff	1 Thl. Wasserstoff 126·53 Thle. Jod	4·443	128	127·53
Sauerstoff 15·96 .	Wasser	2 Thle. Wasserstoff 15·96 Thle. Sauerstoff	0·6235	779	17·96
Schwefel 31·98 .	Schwefelwasserstoff	2 Thle. Wasserstoff 31·98 Thle. Schwefel	1·191	34·4	33·98
	Schwefeldioxyd	31·92 Thle. Sauerstoff 31·98 Thle. Schwefel	2·247	64·9	63·90
	Schwefeltrioxyd	31·98 Thle. Schwefel 47·88 Thle. Sauerstoff	3·01	86·9	79·86
	Sulfurylchlorid	31·92 Thle. Sauerstoff 70·74 Thle. Chlor 31·98 Thle. Schwefel	4·67	134·8	134·64
Selen 79	Selenwasserstoff	2 Thle. Wasserstoff 79 Thle. Selen	—	—	81 [1]
	Selendioxyd	31·92 Thle. Sauerstoff 79 Thle. Selen	4·03	116	110·9
Tellur 128 . . .	Tellurwasserstoff	2 Thle. Wasserstoff 128 Thle. Tellur	—	—	130 [1]
Stickstoff 14 . .	Ammoniak	3 Thle. Wasserstoff 14·01 Thle. Stickstoff	0·597	17·2	17·01
	Stickoxyd	15·96 Thle. Sauerstoff 14·01 Thle. Stickstoff	1·039	30·0	29·97
	Stickoxydul	15·96 Thle. Sauerstoff 28·02 Thle. Stickstoff	1·520	43·9	43·98
Phosphor 30·96 .	Phosphorwasserstoff	3 Thle. Wasserstoff 30·96 Thle. Phosphor	1·15	33·1	33·96
	Phosphortrichlorid	106·11 Thle. Chlor 30·96 Thl. Phosphor	4·88	140·9	137·07
	Phosphoroxychlorid	106·11 Thle. Chlor 15·96 Thle. Sauerstoff 30·96 Thle. Phosphor	5·40	155·9	153·03
	Phosphorsulfochlorid	106·11 Thle. Chlor 30·96 Thle. Phosphor 31·98 Thle. Schwefel	5·88	169·7	169·05
Arsen 74·9 . . .	Arsenwasserstoff	3 Thle. Wasserstoff 74·9 Thle. Arsen	2·695	77·8	77·9
	Arsentrichlorid	106·11 Thle. Chlor 74·9 Thle. Arsen	6·30	181·9	181
	Arsentrijodid	379·59 Thle. Jod 74·9 Thle. Arsen	16·1	464·8	454·5

[1]) Indirect bestimmt vergl. S. 72.

Elemente	Verbindungen		d	28·87 d	M
Titan 48	Chlortitan	141·48 Thle. Chlor 48 Thle. Titan	6·84	197·5	189·5
Zircon 90 . . .	Chlorzircon	141·48 Thle. Chlor 90 Thle. Zircon	8·15	235·4	231·5
Zinn 117·8 . . .	Chlorzinn	141·48 Thle. Chlor 117·8 Thle. Zinn	9·20	265·7	259·3
Blei 206·4 . . .	Bleimethyl [1])	47·88 Thle. Kohlenstoff 12 Thle. Wasserstoff 206·4 Thle. Blei	9·6	277·2	266·3
	Chlorblei	70·74 Thle. Chlor 206·4 Thle. Blei	9·64	278·3	277·14
Thallium 203·6 .	Chlorthallium	35·37 Thle. Chlor 203·6 Thle. Thallium	7·84	226·3	239·0
Zink 64·9 . . .	Zinkmethyl [1])	23·94 Thle. Kohlenstoff 6 Thle. Wasserstoff 64·9 Thle. Zink	3·29	95·0	94·8
Quecksilber 199·8	Quecksilberchlorid	70·74 Thle. Chlor 199·8 Thle. Quecksilber	9·8	283	270·5
	Quecksilberbromid	159·5 Thle. Brom 199·8 Thle. Quecksilber	12·16	351	359·3
	Quecksilberjodid	253·06 Thle. Jod 199·8 Thle. Quecksilber	16·2	468	452·9
Osmium 198·6 .	Osmiumsäureanhydrid	63·84 Thle. Sauerstoff 198·6 Thle. Osmium	8·9	257	262·4
Chrom 52·4 . .	Chromacichlorid	31·92 Thle. Sauerstoff 70·74 Thle. Chlor 52·4 Thle. Chrom	5·55	159	155·1
Molybdän 95·8 .	Molybdänpentachlorid	176·85 Thle. Chlor 95·8 Thle. Molybdän	9·46	273	272·7
Antimon 122 . .	Antimontrichlorid	106·11 Thle. Chlor 122 Thle. Antimon	7·8	224·7	228·1
Wismuth 210 . .	Wismuthtrichlorid	106·11 Thle. Chlor 210 Thle. Wismuth	11·35	327·7	316·1
Indium 113·4 . .	Indiumchlorid	106·11 Thle. Chlor 113·4 Thle. Indium	7·87	227·2	219·5
Bor 11	Bortrifluorid	57·3 Thle. Fluor 11·0 Thle. Bor	2·312	66·8	68·3
	Bortrichlorid	106·11 Thle. Chlor 11·0 Thle. Bor	4·02	116·1	117·1
	Bortribromid	239·25 Thle. Brom 11·0 Thle. Bor	8·78	253·5	250·2

[1]) Organische Verbindungen.

Elemente	Verbindungen		d	28·87 d	M
Kohlenstoff 11·97	Grubengas	4 Thle. Wasserstoff, 11·97 Thle. Kohlenstoff	0·555	16·0	15·97
	Kohlentetrachlorid	141·45 Thle. Chlor, 11·97 Thle. Kohlenstoff	5·33	153·9	153·45
	Kohlenoxyd	11·97 Thle. Kohlenstoff, 15·96 Thle. Sauerstoff	0·968	27·96	27·93
	Kohlensäure	11·97 Thle. Kohlenstoff, 31·92 Thle. Sauerstoff	1·529	44·15	43·89
Silicium 28 . .	Fluorsilicium	76·4 Thle. Fluor, 28 Thle. Silicium	3·57	103	104·4
	Chlorsilicium	141·48 Thle. Chlor, 28 Thle. Silicium	5·94	171·5	169·5
	Jodsilicium	506 Thle. Jod, 28 Thle. Silicium	19·1	551·4	534·1
Wolfram 184 . .	Wolfram-pentachlorid	176·85 Thle. Chlor, 184 Thle. Wolfram	12·7	366	360·9
	Wolfram-hexachlorid	212·22 Thle. Chlor, 184 Thle. Wolfram	13·2	382	396·2
	Wolfram-monoxychlorid	141·48 Thle. Chlor, 15·96 Thle. Sauerstoff, 184 Thle. Wolfram	11·84	342	341·4
Vanadin 51·2 . .	Vanadin-tetrachlorid	141·48 Thle. Chlor, 51·2 Thle. Vanadin	6·69	193	192·7
	Vanadinacichlorid	106·11 Thle. Chlor, 15·96 Thle. Sauerstoff, 51·2 Thle. Vanadin	6·11	176	173·3
Niob 94	Niobchlorid	176·85 Thle. Chlor, 94 Thle. Niob	9·6	277	270·9
	Niobacichlorid	106·11 Thle. Chlor, 15·96 Thle. Sauerstoff, 94 Thle. Niob	7·88	228	216·1
Tantal 182 . . .	Tantalchlorid	182 Thle. Tantal, 176·85 Thle. Chlor	12·9	372	358·9

Die Atomgewichte dieser 30 Elemente sind mit grosser Sicherheit aus der Dampfdichte der genannten und anderer Verbindungen abgeleitet. Man könnte auch diejenigen des Eisens und Aluminiums in ähnlicher Weise bestimmen, nämlich das des Eisens zu 111·8 aus der Dampfdichte des Eisenchlorids (111·8 Thle. Eisen, 212·22 Thle. Chlor, $d = 11·39$, $d \times 28·87$

= 329, M = 324) und das des Aluminiums zu 54·6 aus der Dampfdichte des Aluminiumchlorids (54·6 Thle. Aluminium, 212·22 Thle. Chlor, d = 9·35, $d \times 28{\cdot}87 = 270$, $M = 266{\cdot}8$), des Aluminiumbromids (54·6 Thle. Aluminium, 478·5 Thle. Brom, $d = 18{\cdot}6$, $d \times 28{\cdot}87 = 537$, $M = 533{\cdot}1$), und des Aluminiumjodids (54·6 Thle. Aluminium, 759·18 Thle. Jod, $d = 27$, $d \times 28{\cdot}87 = 780$, $M = 813{\cdot}8$). Es ist aber aus andern Gründen sehr wahrscheinlich, dass diese Mengen nicht ein, sondern zwei Atome repräsentiren, dass also das Atomgewicht des Eisens = 55·9, das des Aluminiums = 27·3 ist.

Indem wir nun mit den eben abgeleiteten Atomgewichten in das Moleculargewicht dividiren, erhalten wir bei den Elementen die Zahl der in einem Molecül enthaltenen Atome. Da die Moleculargewichte der oben angeführten 29 Elemente nicht alle bekannt sind, so kann auch nicht für alle diese Zahl berechnet werden. Wir erhalten folgende Tabelle:

Element	Molecular-gewicht	Atom-gewicht	Anzahl der Atome im Molecül
Wasserstoff . . .	2	1	2 (H_2)
Chlor	70·74	35·37	2 (Cl_2)
Brom	159·5	79·75	2 (Br_2)
Jod	253·06	126·53	2 (J_2)
Sauerstoff	31·92	16·96	2 (O_2)
Schwefel	63·96	31·98	2 (S_2)
Selen	158	79	2 (Se_2)
Tellur	256	128	2 (Te_2)
Stickstoff	28·02	14·01	2 (N_2)
Phosphor	123·76	30·94	4 (P_4)
Arsen	299·6	74·9	4 (As_4)
Cadmium	111·6	111·6	1 (Cd)
Quecksilber . . .	199·8	199·8	1 (Hg)

Es geht aus dieser Zusammenstellung hervor, dass die Molecüle der meisten Elemente aus zwei Atomen bestehen; nur Phosphor und Arsen enthalten im Molecül 4 Atome und bei Cadmium und Quecksilber ist das Moleculargewicht dem Atomgewichte gleich. Für den Quecksilberdampf ist es durch Kundt und Warburg[1]) auch durch die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit im Quecksilberdampf nachgewiesen, dass die Molecüle dieses Dampfes keine innere Bewegung haben, also auch nicht aus mehreren Theilchen bestehen.

Während die Bestimmung des Moleculargewichts aus der Dampfdichte und die Ableitung des Atomgewichts daraus mehr oder weniger auf theo-

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 945; Pogg. Ann. **157**, 353.

retischer Grundlage basirt, beruht die Ableitung des Atomgewichts aus der specifischen Wärme starrer Körper nur auf einer durch Induction erweiterten Erfahrung. Es waren Dulong und Petit[1]), welche auf Grund sehr genauer Bestimmungen der specifischen Wärme von 13 Elementen es zuerst ausgesprochen, dass die auf die Gewichtseinheit bezogene specifische Wärme dieser Elemente dem Atomgewichte derselben umgekehrt proportional seien, oder dass das Product der specifischen Wärme in das Atomgewicht für alle Elemente ein constantes sei. Später zeigte Neumann, dass auch äquivalente Mengen analog zusammengesetzter Verbindungen gleiche Wärmecapacität haben, und Regnault dehnte durch zahlreiche Beobachtungen das Dulong-Petit'sche sowohl, als das Neumann'sche Gesetz noch erheblich aus. Es stellte sich heraus, dass das Product von specifischer Wärme und Atomgewicht, d. h. die Wärmecapacität des Atoms, oder die Atomwärme, seinem Zahlenwerthe nach zwischen 5 und 7 liegt und für die meisten Elemente etwas grösser als 6, etwa = 6·4 ist. Vorausgesetzt wird dabei aber, dass die Wärmecapacität unter analogen Verhältnissen gemessen wird, d. h. im festen Aggregatzustande und bei Temperaturen, welche weit unter dem Schmelzpunkte der Substanz liegen. Von diesem Gesetze machten nur Bor, Kohlenstoff und Silicium eine Ausnahme, deren specifische Wärme (für Schmelz- und Siedepunkte des Wassers bestimmt) sehr viel kleiner gefunden wurde, als man nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz, bezogen auf das aus der Dampfdichte der Verbindungen dieser Elemente ermittelte Atomgewicht, hätte erwarten sollen. H. F. Weber[2]) zeigte aber, dass die specifische Wärme dieser Elemente sehr stark mit der Temperatur veränderlich ist, dass aber oberhalb einer bestimmten Temperatur die specifische Wärme nahezu constant wird und dann dem Dulong-Petit'schen Gesetz entspricht. Diese Grenze liegt für Silicium bei etwa 200°, für die verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs bei etwa 600° und für Bor wahrscheinlich bei etwa 500 bis 600°.

In folgender Tabelle sind die Elemente, deren Atomgewicht nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz bestimmt ist, angegeben.

Element	Specifische Wärme	Angewandte Temperatur	Atomgewicht	Wärmecapacität
Aluminium	0·202	+ 37°	27·3	5·5
"	0·214	+ 60	"	5·8
Antimon	0·0523	+ 31	122	6·4
"	0·0495	+ 50	"	6·0
"	0·0508	+ 55	"	6·2
Arsen, amorph	0·0758	+ 45	74·9	5·7
" krystallisirt . .	0·0830	+ 45	"	6·2

[1]) Ann. chim. phys. 10, 395.
[2]) Pogg. Ann. 154, 367; Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1872, 303.

Element	Specifische Wärme	Angewandte Temperatur	Atom-gewicht	Wärme-capacität
Arsen, krystallisirt . .	0·0814	+ 55	74·9	6·1
„ „ . .	0·0822	+ 56	„	6·2
Beryllium [1])	0·4079	+ 100	13·8	5·6
Blei	0·0307	— 34	206·4	6·3
„	0·0315	+ 34	„	6·5
„	0·0314	+ 55	„	6·5
Bor, krystallisirt . . .	0·366	+ 233	11·0	4·0
Brom, fest	0·0843	— 51	79·75	6·7
Cadmium	0·0542	+ 37	111·6	6·0
„	0·0548	+ 50	„	6·1
„	0·0567	+ 55	„	6·3
Calcium	0·170	+ 50	39·90	6·8
Cer	0·04479	+ 99	138	6·2
Chrom	0·100	+ 36	52·4	5·2 [2])
Didym	0·04563	+ 100	144·78	6·6
Eisen	0·112	+ 31	55·9	6·3
Gold	0·0324	+ 55	196·2	6·4
Indium	0·0570	+ 50	113·4	6·5
Iridium	0·0326	+ 60	192·74	6·4
Jod	0·0541	+ 59	126·53	6·8
Kalium	0·166	— 34	39·04	6·5
Kobalt	0·107	+ 55	58·6	6·3
Kohlenstoff				
a) Diamant	0·459	+ 985	11·97	5·5
b) Graphit	0·467	+ 978	„	5·5
Kupfer	0·0930	+ 35	63·3	5·9
Lanthan	0·04485	+ 99	139	6·2
Lithium	0·941	+ 64	7·01	6·6
Magnesium	0·245	+ 36	23·94	5·9
Mangan	0·122	+ 55	54·8	6·7
Molybdän	0·0722	+ 55	95·8	6·9
Natrium	0·293	— 14	22·9	6·7
Nickel	0·108	+ 55	58·6	6·4

[1]) L. F. Nilson und O. Petterson, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 381. Vielleicht ist die specif. Wärme bei höherer Temperatur (wie beim Kohlenstoff) grösser und das Atomgewicht statt 13·8 = 9·4.

[2]) Wahrscheinlich zu klein beobachtet.

Element	Specifische Wärme	Angewandte Temperatur	Atomgewicht	Wärmecapacität
Osmium	0·0311	+ 60°	198·6	6·2
Palladium	0·0593	+ 55	106·2	6·3
Phosphor, gelb	0·174	— 34	30·96	5·4
„ „	0·189	+ 19	„	5·9
„ roth	0.170	+ 67	„	5·3
Platin	0·0325	+ 36	196·7	6·4
„	0·0324	+ 55	„	6·4
Quecksilber	0·0319	— 59	199·8	6·4
Rhodium	0·0580	+ 55	104·1	6·0
Ruthenium	0·0611	+ 50	103·5	6·3
Schwefel, rhombisch . .	0·163	+ 31	31·98	5·2
„ „ . .	0·171	+ 50	„	5·5
„ „ . .	0·178	+ 67	„	5·7
„ geschmolzen .	0·203 [1]	+ 56	„	6·5
Selen, amorph	0·0746	— 9	79	5·9
„ krystallisirt . . .	0·0745	— 5	„	5·9
„ „ . . .	0·0840	+ 42	„	6·6
„ „ . . .	0·0861	+ 61	„	6·7
„ „ . . .	0·0762	+ 59	„	6·0
Silber	0·0560	+ 36	107·66	6·0
„	0·0559	+ 50	„	6·0
„	0·0570	+ 55	„	6·1
Silicium, krystallisirt .	0·203	+ 232	28	5·7
Thallium	0·0335	+ 58	203·6	6·8
Tellur	0·0475	+ 36	128	6·1
„	0·0474	+ 55	„	6·1
Wismuth	0·0305	+ 34	210	6·5
„	0·0308	+ 55	„	6·5
Wolfram	0·0334	+ 55	184	6·1
Zink	0·0932	+ 33	64·9	6·1
„	0·0935	+ 50	„	6·1
„	0·0955	+ 55	„	6·2
Zinn	0·0548	+ 34	117·8	6·5
„	0·0559	+ 50	„	6·6
„	0·0562	+ 55	„	6·6
Zirconium	0·0662	+ 50	90	6·0

[1]) Durch Wärmeabgabe zu gross.

Die Abweichungen der Atomwärmen unter einander rühren vielleicht daher, dass die beobachtete specifische Wärme immer Ausdehnungswärme, Wärme, die zu innerer Arbeit verwandt wird (vgl. S. 67), einschliesst, und dieser Theil bei den verschiedenen Elementen ein anderer ist.

Von den 47 Elementen, deren Atomgewicht dem Dulong-Petit'schen Gesetz gemäss bestimmt ist, finden sich 23, deren Atomgewicht auch nach der Avogadro'schen Regel abgeleitet ist. Die meisten der so nach zwei Methoden gefundenen Atomgewichte stimmen mit einander überein, nur das Atomgewicht des Aluminiums und Eisens ergeben sich aus den specifischen Wärmen halb so gross als nach dem Avogadro'schen Gesetz. Es ist deshalb, wie schon S. 77 angegeben wurde, wahrscheinlich, dass die Aluminium- und Eisenverbindungen im Dampfzustande zwei Atome enthalten.

Für eine Reihe von Elementen, deren specifische Wärme im festen Zustande nicht direct bekannt ist, lässt sich das Atomgewicht auf einem mehr indirecten Wege aus der specifischen Wärme der Verbindungen dieser Elemente finden. Es wird nämlich häufig die Wärmecapacität der Atome nicht erheblich verändert, wenn die Atome sich zu Verbindungen vereinigen, so dass dem Moleculargewichte jeder Verbindung im festen Aggregatzustande eine Capacität zukommt, welche angenähert gleich ist der Summe der Capacitäten der in dem Molecül enthaltenen Atome. Zieht man daher von der bekannten Capacität einer aus zwei Elementen bestehenden Verbindung die Capacität des einen ab, so hinterbleibt die des andern. So ist z. B. die specifische Wärme von festem Chlor nicht bekannt, sie lässt sich aber aus den Verbindungen dieses Elementes, z. B. aus dem Chlorblei, berechnen. Die specifische Wärme dieser aus einem Atom Blei und 2 Atomen Chlor bestehenden Verbindung ist nach Regnault = 0·0664, das Moleculargewicht 277·1, also die Wärmecapacität $277{\cdot}1 \times 0{\cdot}0664 = 18{\cdot}4$. Zieht man davon die Wärmecapacität des Bleies $206{\cdot}4 \times 0{\cdot}0315 = 6{\cdot}5$ ab, so hinterbleibt $11{\cdot}9 = 2 \times 5{\cdot}95$ für 70·7 Gewichtstheile oder 2 Atome Chlor. Die Zahl 5·95 ist wie die Capacität der meisten Elemente nahezu = 6 und daher auch das zu 35·35 gefundene, mit dem nach der Avogadro'schen Regel abgeleitete übereinstimmende Atomgewicht sehr wahrscheinlich. In dieser und ähnlicher Weise hat man das Atomgewicht folgender Elemente bestimmt:

Chlor	= 35·35	Rubidium	= 85·2
Titan	= 48	Strontium	= 87·2
Chrom	= 52·4	Baryum	= 136·8.

Allein nicht für alle Elemente ist es richtig, dass sie in den Verbindungen die Wärmecapacität haben, welche ihnen nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz zukommt. Es gilt dies namentlich für die Verbindungen, welche unter 100° dem Dulong-Petit'schen Gesetz entweder gar nicht oder nur angenähert folgen, wie Bor, Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel, Aluminium, Magnesium, und für solche, welche nicht im festen Zustande untersucht werden konnten, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Fluor. H. Kopp hat für dieselben aus ihren (starren) Verbindungen folgende Wärmecapacitäten berechnet, indem er von den Wärmecapacitäten der Verbindungen die direct gemessene Capacität aller in ihnen enthaltenen anderen Elemente abzog:

	M.	Capacität des Atoms.
Wasserstoff . . .	1	etwa 2·3
Sauerstoff . . .	15·96	„ 4
Fluor	19·1	„ 5
Stickstoff. . . .	14·01	„ 5 bis 5·5
Bor	11	„ 2·7
Kohlenstoff . . .	11·97	„ 1·8
Silicium	28	„ 4
Phosphor. . . .	30·96	„ 5·4
Schwefel	31·98	„ 5·4

Ist von einem Element weder die Dampfdichte einer Verbindung, noch die specifische Wärme bekannt, so ist die Bestimmung des Atomgewichts schliesslich noch durch die Krystallform seiner Verbindungen möglich. Nach den classischen Untersuchungen E. Mitscherlich's zeigen nämlich viele Verbindungen die Eigenschaft, bei einer gleichen Anzahl der sie zusammensetzenden Atome, also bei analoger chemischer Zusammensetzung, auch die gleiche Krystallform zu zeigen. Solche Körper sind, wie man sagt, isomorph. So bestehen z. B. die Nitrate von Blei, Baryum und Strontium aus einem Atom Stickstoff, drei Atomen Sauerstoff und einem Atom Blei, Baryum oder Strontium und diese drei Salze krystallisiren auch in ganz gleichen regulären Formen; dieselben sind also isomorph. Man hat daraus umgekehrt auch geschlossen, dass, wenn Verbindungen gleiche Krystallformen haben, sie auch eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten und dass, wenn ein Element ein anderes, dessen Atomgewicht durch eines der besprochenen Mittel bestimmt ist, in irgend einer Verbindung ohne Aenderung der Krystallform zu ersetzen vermag, diejenige Quantität als sein Atomgewicht zu betrachten sei, welche in einer solchen Verbindung ein Atom des anderen Elementes zu ersetzen vermag.

So wurde z. B. durch die Untersuchungen Marignac's über die isomorphen Verbindungen des Tantals und Niobs das Atomgewicht des Tantals zu 182 festgestellt und der Isomorphismus des Vanadinits mit Apatit, Pyromorphit und Mimetesit war für Roscoe die Veranlassung, das Atomgewicht des Vanadins von Neuem zu untersuchen. In der That stellte es sich heraus, dass diese isomorphen Minerale analoge chemische Zusammensetzung haben und das daraus festgestellte Atomgewicht des Vanadins ergab sich auch mit dem, aus der Bestimmung der Dampfdichte des Chlorides und Oxychlorides erschlossenen in Uebereinstimmung.

Die Bestimmung des Atomgewichts durch den Isomorphismus ist bei weitem unsicherer, als die nach dem Avogadro'schen oder Dulong-Petit'schen Gesetz, da es auch eine Anzahl von Fällen gibt, in welchen eine gleiche Krystallform mit einer verschiedenen chemischen Zusammensetzung verbunden ist. Er ist aber ein sehr wichtiges Mittel zur Prüfung und Bestätigung der aus den genannten Gesetzen gefolgerten Atomgewichte und hat viel zu deren Annahme beigetragen [1]).

[1]) In der neuesten Zeit hat H. Kopp (Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 900) den Begriff des Isomorphismus dahin gefasst, dass unter isomorphen Substanzen solche zu verstehen sind, welche ihr Ausgestattetsein mit gleichem Krystallbildungsvermögen durch ihre Befähigung zur Bildung gemischter Krystalle und zur Ueberwachsung erweisen. In dieser präciseren Fassung ist der Isomorphismus geeigneter zur Bestimmung des Atomgewichts.

Wir geben im Folgenden eine Uebersicht über die Atomgewichte aller Elemente, wie sich dieselben nach den besprochenen Methoden ergeben haben:

Element	Zeichen	Atomgewicht	
Aluminium	Al	27	27·3
Antimon	Sb	122	122
Arsen	As	75	74·9
Baryum	Ba	137	136·8
Beryllium	Be	9·4 oder 13·8 [1]	
Blei	Pb	207	206·4
Bor	Bo	11·0	11·0
Brom	Br	80	79·75
Cadmium	Cd	112	111·6
Cäsium	Cs	133	133
Calcium	Ca	40	39·0
Cer	Ce	138	138
Chlor	Cl	35·5	35·37
Chrom	Cr	52·5	52·4
Didym	Di	145	144·78
Eisen	Fe	56	55·9
Erbium	Er	169	169
Fluor	F	19	19·1
Gallium	Ga	—	—
Gold	Au	196	196·2
Indium	In	113·5	113·4
Iridium	Ir	193	192·74
Jod	J	127	126·53
Kalium	K	39	39·04
Kobalt	Co	59	58·6
Kohlenstoff	C	12	11·97
Kupfer	Cu	63	63·3
Lanthan	La	139	139
Lithium	Li	7	7·01
Magnesium	Mg	24	23·94
Mangan	Mn	55	54·8
Molybdän	Mo	96	95·8
Natrium	Na	23	22·99

[1]) Vergl. S. 79, Anmerkung 1).

Element	Zeichen	Atomgewicht	
Nickel	Ni	59	58·6
Niob	Nb	94	94
Osmium	Os	199	198·6
Palladium	Pd	106	106·2
Phosphor	P	31	30·96
Platin	Pt	197	196·7
Quecksilber	Hg	200	199·8
Rhodium	Rh	104	104·1
Ruthenium	Rt	103·5	103·5
Rubidium	Rb	85	85·2
Sauerstoff	O	16	15·96
Schwefel	S	32	31·98
Selen	Se	79	79·01
Silber	Ag	108	107·66
Silicium	Si	28	28
Stickstoff	N	14	14·01
Strontium	Sr	87	87·2
Tantal	Ta	182	182
Tellur	Te	128	128
Thallium	Tl	204	203·6
Thorium	Th	231·5	231·5
Titan	Ti	48	48
Uran	Ur	240	240
Vanadin	Vd	51	51·2
Wasserstoff	H	1	1
Wismuth	Bi	210	210
Wolfram	Wo	184	184
Yttrium	Y	93	93
Zink	Zn	65	64·9
Zinn	Sn	118	117·8
Zirkonium	Zr	90	90

Die erste Columne unter Atomgewicht gibt das abgerundete Atomgewicht, wie es vielfach bei analytischen Rechnungen gebraucht wird, die zweite das Atomgewicht, genau wie es sich aus den analytischen Daten ergibt, an. Man wird bemerken, dass sehr viele Atomgewichte nahezu ganze Zahlen sind und es liegt daher der Gedanke nahe, die Abweichung davon rühre nur von den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern bei der

Bestimmung der Atomgewichte her. Diese Ansicht ist in der That schon kurz nach der allgemeinen Anerkennung der Dalton'schen Atomtheorie im Jahr 1875 von Prout ausgesprochen. Nach derselben ist der Wasserstoff die Urmaterie, aus welcher alle Elemente zusammengesetzt sind und daher die Atomgewichte ganze Vielfache dieses Urelementes. Diese Hypothese wurde auch von Th. Thomson und von Dumas vertheidigt, aber durch genauere Untersuchungen von Berzelius, Turner, Marignac, Stas widerlegt. Es ergab sich, dass die Fehler bei den analytischen Operationen nicht so gross sind, dass wir darauf hin diejenigen Atomgewichte, welche nur wenig von einer ganzen Zahl abweichen, als solche annehmen können.

Das Atomgewicht des Silbers fand z. B. Marignac aus der Synthese des Chlorsilbers und der Analyse des chlorsauren Silbers zu 107·915, durch Verbindung des Silbers mit dem Chlor von Chlorkalium und chlorsaurem Kalium im Mittel zu 107·920 und aus der Analyse von organischen Silbersalzen zu 107·950, also im Mittel zu 107·928. Stas fand das Atomgewicht des Silbers durch Verbindung mit dem Chlor des Chlorkaliums und des chlorsauren Kaliums zu 107·943 und aus der Synthese des Schwefelsilbers und schwefelsauren Silbers zu 107·920, also im Mittel zu 107·931 [1]). Die beiden Mittelzahlen von Marignac und Stas weichen nur um 0·003 oder um etwa $\frac{1}{36000}$ von einander ab, so dass diese Zahlen bis auf die erste Decimale jedenfalls völlig genau sein müssen. Ebenso hat Stas eine Reihe anderer Atomgewichte durch einen grossen Aufwand von Scharfsinn, Sorgfalt und Geduld bis auf den tausendsten, einige sogar bis auf den zehntausendsten Theil ihres Werthes sicher bestimmt. Danach sind wir in keiner Weise berechtigt, die wahren Werthe der Atome auf ganze Vielfache von 1 oder 0·5 abzurunden.

Es beruht indess auch wohl auf keinem blossen Zufall, dass viele der bestbestimmten Atomgewichte nahezu ganze Zahlen sind. Es ist denkbar, sagt Lothar Meyer [2]), dass die Atome aller oder vieler Elemente doch der Hauptsache nach aus kleineren Elementartheilchen einer einzigen Urmaterie, vielleicht des Wasserstoffes bestehen, dass aber ihre Gewichte darum nicht als rationale Vielfache von einander erscheinen, weil ausser den Theilchen dieser Urmaterie etwa noch grössere oder geringere Mengen der vielleicht nicht ganz gewichtslosen den Raum erfüllenden Materie, welche wir als Lichtäther zu bezeichnen pflegen, in die Zusammensetzung der Atome eingehen. Es ist das eine Hypothese, die nicht unzulässig erscheint, und deren weitere Ausführung, obwohl sie zur Zeit weder erwiesen noch widerlegt werden kann, vielleicht in der Zukunft lohnende Früchte zu tragen vermag, wenn sie auch für den Augenblick die Gewinnung solcher noch nicht erwarten lässt.

Von dem Molecular- und Atomgewicht unterscheidet man noch das Aequivalentgewicht. Unter diesem versteht man diejenige Menge einer Substanz, welche sich mit einem Atom Wasserstoff zu verbinden oder an Stelle eines Atoms Wasserstoff zu treten vermag. So verbinden sich mit

[1]) Bei diesen Zahlen ist immer das Atomgewicht des Sauerstoffes = 16 angenommen. — [2]) Moderne Theorien der Chemie, 3. Aufl., S. 287.

1 Atom Wasserstoff 35·5 Thle. Chlor, 80 Thle. Brom, 127 Thle. Jod, diese drücken also auch die Aequivalente der betreffenden Elemente aus. Bei Schwefel, Selen, Tellur verbindet sich 1 At. dieser Elemente mit 2 At. Wasserstoff, das Aequivalent ist daher gleich der Hälfte des Atomgewichts, d. h. es wird durch die Zahlen 16, 40, 64 ausgedrückt. In derselben Weise sind die Aequivalente von Stickstoff, Phosphor, Arsen, bei welchen sich 1 At. mit 3 At. Wasserstoff vereinigt, gleich dem dritten Theile des Atomgewichts, d. h. = 4·67, 10·33, 25 [1]). Bei den Metallen bezieht man das Aequivalent statt auf Wasserstoff auf Chlor, da die meisten Metalle sich nicht mit Wasserstoff vereinigen. Es ist also diejenige Menge eines Metalles ein Aequivalent, die sich mit 35·5 Thle. Chlor zu vereinigen vermag. Das Atom Eisen = 56 verbindet sich z. B. mit 71 Thln. Chlor, d. h. mit 2 × 35·5, sein Aequivalent ist also = 28. Verbindet sich ein Metall mit Chlor in mehreren Verhältnissen, so hat es auch mehrere Aequivalente. Das Eisen bildet z. B. noch eine zweite Verbindung mit Chlor, in welcher auf 56 Thle. Eisen 106·5 Thle. = 3 × 35·5 Thle. Chlor kommen, in dieser ist also ein Aequivalent Eisen $= \frac{56}{3} = 18{\cdot}67$ [2]).

Bei den Säuren bezeichnet man diejenige Menge als ein Aequivalent, welche ein Molecül Natriumhydrat, bei den Basen diejenige Menge, welche ein Molecül Salzsäure zu neutralisiren vermag. Wir werden darauf später noch zurückkommen.

Die in obiger Tabelle den Elementen beigefügten Zeichen sind, wie schon früher angegeben, die Anfangsbuchstaben des lateinischen Namens. Sie bedeuten aber nicht allein das Element, sondern zugleich das Atomgewicht desselben. O bedeutet also 16 Thle. Sauerstoff, N 14 Thle. Stickstoff, bezogen auf H = 1. Vermittelst dieser Zeichen kann man auch die Verbindungen der Elemente sehr bequem ausdrücken. Man stellt dazu die Elemente, welche in der Verdindung enthalten sind, einfach zusammen. FeS ist z. B. die Verbindung von 1 At. Eisen und 1 At. Schwefel, ist Einfach-Schwefeleisen; NaCl ist die Verbindung von 1 At. Natrium und 1 At. Chlor, ist Chlornatrium, Kochsalz.

Kommen in der Verbindung mehrere Atome der Elemente vor, so drückt man dies durch eine kleine Zahl aus, welche rechts und unten an das Zeichen gesetzt wird. FeS_2 ist Zweifach-Schwefeleisen, Hg_2O Quecksilberoxydul, Hg_2S Quecksilbersulfur (schwarzes Schwefelquecksilber), H_2O Wasser, $C_{12}H_{22}O_{11}$ die Zusammensetzung des gewöhnlichen Rohzuckers. Die Seite *38* ihrer procentischen Zusammensetzung nach angegebenen Oxyde des Stickstoffes werden durch die Formeln ausgedrückt:

N_2O	NO	N_2O_3	N_2O_4	N_2O_5
Stickoxydul	Stickoxyd	Stickstofftrioxyd	Untersalpetersäure	Stickstoffpentoxyd.

Die Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff, welche S. *17* bei der kurzen Charakteristik der Elemente erwähnt wurden, haben die Formeln:

[1]) Vergl. hierüber weiter unten bei der Theorie des chemischen Werthes.

[2]) Man gab diesen verschiedenen Aequivalenten früher besondere Zeichen, schrieb z. B. Fe = 28 und fe = 18·67 (Gerhardt).

HCl	HB	HJ	HFl
Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure)	Bromwasserstoffsäure	Jodwasserstoffsäure	Fluorwasserstoffsäure

und die ebenfalls schon mehrfach erwähnten Sauerstoffsäuren: Schwefelsäure und Salpetersäure die Formeln H_2SO_4 und HNO_3; die erstere dieser Säuren besteht also aus 2 At. Wasserstoff, 1 At. Schwefel und 4 At. Sauerstoff, die letztere aus 1 At. Wasserstoff, 1 At. Stickstoff und 3 At. Sauerstoff. Die Kaliumsalze dieser Säuren sind gemäss S. *14*:

K_2SO_4	KNO_3
Schwefelsaures Kalium, Kaliumsulfat	Salpetersaures Kalium, Kaliumnitrat (Salpeter).

Will man mehrere Molecüle bezeichnen, so setzt man die entsprechende Zahl vor die Formel. $2H_2O$ bedeutet 2 Mol. Wasser, $2HgO$ 2 Mol. Quecksilberoxyd. Will man das Vielfache mehrerer Molecüle ausdrücken, so setzt man diese in eine Klammer: $2(HgO + H_2O)$ drückt aus, dass 2 Mol. Quecksilberoxyd und 2 Mol. Wasser gemeint sind. Sehr häufig haben ganze Atomgruppen besondere Namen. CN, eine aus 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Stickstoff zusammengesetzte Gruppe heisst Cyan, NH_4, also eine aus 1 At. Stickstoff und 4 At. Wasserstoff gebildete Gruppe, Ammonium. Solche Atomgruppen nennt man auch Radicale oder besser, zusammengesetzte Radicale. Um mehrere derselben zu bezeichnen, setzt man sie in Klammer und hängt die Zahl derselben rechts unten an. Schwefelsaures Ammonium hat z. B. die Formel $SO_4(NH_4)_2$, Cyanquecksilber $Hg(CN)_2$. Die in Klammern eingeschlossenen Elemente müssen also mit der ausserhalb der Klammer stehenden Zahl multiplicirt werden. Es ist $SO_4(NH_4)_2$ dasselbe wie $SO_4N_2H_8$, $Hg(CN)_2$ dasselbe wie HgC_2N_2. Um zwei Formeln mit einander zu verbinden, dient das Zeichen $+$. Der Eisenvitriol $FeSO_4$ krystallisirt z. B. mit sieben Molecülen Wasser; man drückt daher die Formel des krystallisirten Vitriols durch $FeSO_4 + 7H_2O$ aus.

Wie man sieht, ist die Zeichensprache der Chemiker höchst einfach und desshalb höchst verständlich. Sie ist bei dem Mangel einer consequenten Nomenclatur ganz unentbehrlich und es ist desshalb eben unerlässlich, dass man sich dieselbe aneigne. Wenn man an die Ableitung der Zeichen für die Elemente denkt, so wird für das Verstehen der Zeichen das Gedächtniss kaum in Anspruch genommen und hat man dann die Atomgewichte der bekannteren einfachen Stoffe dem Gedächtniss eingeprägt, was keine hohe Forderung, so ist man im Stande, aus einer Formel nicht allein die qualitative, sondern auch die quantitative Zusammensetzung zu erkennen.

Wie viel Worte sind nöthig, um dasselbe zu sagen, was ein Blick auf die Formel $K_2SO_4 + ZnSO_4 + 6H_2O$ sofort zeigt! Die Formel lehrt, dass eine Verbindung von 1 Mol. schwefelsaurem Kalium, 1 Mol. schwefelsaurem Zink und 6 Mol. Wasser vorliegt; sie belehrt auch über die Zusammensetzung der einzelnen Bestandtheile, sie giebt an, dass das schwefelsaure Kalium aus 2 At. Kalium, 1 At. Schwefel und 4 At. Sauerstoff, das Wasser aus 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff besteht u. s. w.

Mittels der Zeichen und Formeln lassen sich nun auch die chemischen Processe weit besser erläutern als mit Worten, sie lassen sich gleichsam dem Auge vorführen. Die früher oft erwähnte Zersetzung des Zinnobers durch Eisen stellt sich auf folgende Weise dar: HgS und Fe geben FeS und Hg, oder einfacher

$$HgS + Fe = FeS + Hg.$$

Man sieht sofort, dass eine Verbindung von 200 Quecksilber (1 At.) und 32 Schwefel (1 At.) durch 56 Eisen (1 At.) zerlegt wird. — Die Wechselwirkung zwischen Jodkalium und Quecksilberchlorid wird ausgedrückt durch: 2 KJ und $HgCl_2$ geben 2 KCl und HgJ_2 oder:

$$2\,KJ + HgCl_2 = 2\,KCl + HgJ_2,$$

ein Blick zeigt, dass Chlor und Jod die Plätze tauschen. — Bringt man eine Base, z. B. Kaliumhydroxyd, mit einer Säure, z. B. Salpetersäure, zusammen, so entsteht nach S. *14* unter Ausscheidung von Wasser ein Salz; es lässt sich dies durch die Gleichung:

$$KOH + HNO_3 = KNO_3 + H_2O$$

leicht verdeutlichen. Der Wasserstoff der Säure wird durch Kalium ersetzt und tritt mit der Gruppe OH zu Wasser zusammen. — Natriumhydroxyd NaOH und Eisenchlorür $FeCl_2$ zersetzen sich nach der Gleichung:

$$2\,NaOH + FeCl_2 = 2\,NaCl + Fe(OH)_2.$$

Natrium und Eisen tauschen die Plätze, an die Stelle von 2 At. Natrium tritt 1 At. Eisen. Natriumhydroxyd und Eisenchlorid zersetzen sich wechselseitig in gleicher Weise:

$$6\,NaOH + Fe_2Cl_6 = 6\,NaCl + Fe_2(OH)_6.$$

Hier werden 2 At. Eisen durch 6 At. Natrium vertreten. Man ersieht daraus, dass die verschiedenen Atome nicht immer den gleichen Werth gegen einander haben. Bei der ersten Gleichung ist 1 At. Eisen so viel werth, oder, wie man sagt, äquivalent 2 At. Natrium, bei der zweiten 1 At. Eisen äquivalent 3 At. Natrium.

Trägt man Jod in eine Lösung von Kaliumhydroxyd, so entsteht Jodkalium, jodsaures Kalium und Wasser:

$$6\,KOH + 6\,J = KJO_3 + 5\,KJ + 3\,H_2O.$$

Da $6\,KOH = 3\,K_2O + 3\,H_2O$, so kann man die Gleichung auch schreiben:

$$3\,K_2O + 6\,J = KJO_3 + 5\,KJ.$$

Der Sauerstoff des Kaliumoxyds verbindet sich mit 1 At. Jod und 1 At. Kalium und der Rest von Jod und Kalium vereinigen sich zu Jodkalium.

Um solche Ausdrücke oder Umsetzungsgleichungen, wie man es nennt, auf ihre formelle Richtigkeit zu prüfen, summirt man die Zahl der Atome vor dem Processe und nach demselben, d. h. auf der einen und der anderen Seite der Gleichung, es muss dann die Summe auf beiden Seiten dieselbe sein. $3\,K_2O$ und 6 J sind z. B. 6 At. Kalium, 3 At. Sauerstoff und 6 At. Jod, eben dieselbe Anzahl von Atomen ist aber auch $KJO_3 + 5\,KJ$.

Anfängern sucht man den Vorgang bei diesen Processen oft noch anschaulicher zu machen. Anstatt den Vorgang bei der Einwirkung von Jodkalium auf Quecksilberchlorid durch die oben angegebene Gleichung auszudrücken, stellt man den Vorgang durch das Schema dar:

$$\begin{matrix} 2\,K & & Hg \\ & \times & \\ 2\,J & & Cl_2 \end{matrix} \quad \text{geben} \quad \begin{matrix} K_2 \\ Cl_2 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} Hg \\ J_2 \end{matrix}$$

Jodkalium Queck-silberchlorid — Chlorkalium — Jodquecksilber.

Hier ist der Vorgang des Plätzevertauschens, oder, wie man früher sagte, der doppelten Wahlverwandtschaft, noch deutlicher ausgedrückt. Bringt man zu Silbernitrat, $AgNO_3$, Salzsäure, HCl, so findet ebenfalls Platzwechsel statt, an die Stelle des Silbers tritt Wasserstoff und umgekehrt:

$$\begin{matrix} Ag & & H \\ & \times & \\ NO_3 & & Cl \end{matrix} \quad \text{geben} \quad \begin{matrix} Ag \\ Cl \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H \\ NO_3 \end{matrix}$$

Silbernitrat Salzsäure — Chlorsilber — Salpetersäure.

Mitunter hat bei diesem Platzwechsel das eine Paar von Elementen oder Verbindungen keine Affinität zu einander, so dass beide frei werden. Bringt man z. B. concentrirte Schwefelsäure, H_2SO_4, und Jodwasserstoffsäure, HJ, zusammen, so verbindet sich ein Atom Sauerstoff der Schwefelsäure mit dem Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure zu Wasser, der Rest der Schwefelsäure, H_2SO_3, und der der Jodwasserstoffsäure, freies Jod, verbinden sich aber nicht unter einander, sondern werden beide frei:

$$\begin{matrix} H_2SO_3 & & H_2 \\ O & \text{———} & J_2 \end{matrix} \quad \text{geben} \quad \begin{matrix} H_2 \\ O \end{matrix} \quad \text{und} \quad H_2SO_3 \quad \text{und} \quad J_2$$

Schwefel-säure — Jod-wasserstoff — Wasser — schweflige Säure — Jod.

In anderen Fällen wird ein Bestandtheil einer Verbindung einfach durch einen hinzugebrachten Körper verdrängt:

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2$$

$$\begin{matrix} H_2 & & Zn \\ & \times & \\ SO_4 & & \end{matrix} = ZnSO_4 + H_2.$$

Die meisten chemischen Reactionen lassen sich auf diese drei einfachen Umsetzungen zurückführen, vielfach gehen aber mehrere Processe zu gleicher Zeit vor sich und dadurch complicirt sich der Vorgang. Lässt man z. B. statt auf Jodwasserstoffsäure auf Jodkalium Schwefelsäure einwirken, so finden die ersten beiden Umsetzungen statt. Zuerst bildet sich durch doppelte Umsetzung Jodwasserstoff und Kaliumsulfat:

$$2\,KJ + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,HJ$$

$$\begin{matrix} K_2 & & H_2 \\ & \times & \\ J_2 & & SO_4 \end{matrix} = \begin{matrix} K_2 \\ SO_4 \end{matrix} + \begin{matrix} H_2 \\ J_2 \end{matrix}$$

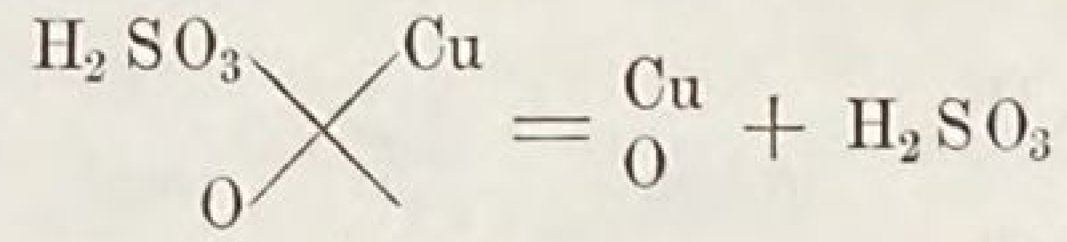
und darauf setzt sich Jodwasserstoff mit Schwefelsäure weiter um:

$$H_2SO_4 + 2HJ = H_2SO_3 + J_2 + H_2O.$$

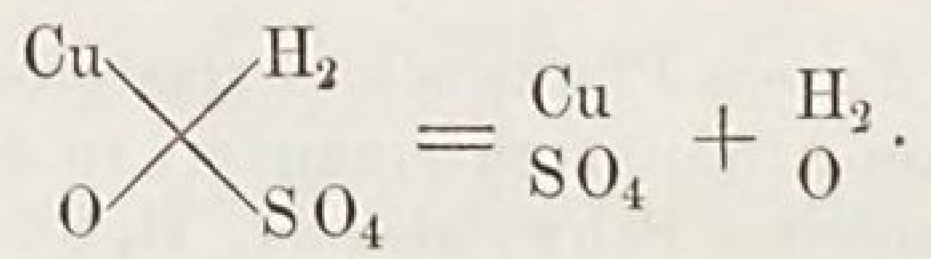
Diese beiden Umsetzungen finden nun fast gleichzeitig statt und müssen daher addirt werden:

$$\begin{array}{l} 2KJ + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HJ \\ 2HJ + H_2SO_4 = H_2SO_3 + J_2 + H_2O \\ \hline 2KJ + 2H_2SO_4 = K_2SO_4 + J_2 + H_2SO_3 + H_2O. \end{array}$$

Erhitzt man ferner Schwefelsäure mit Kupfer, so entsteht Schwefeldioxyd, Wasser und Kupfersulfat. Hier geht die letzte und erste der genannten Umsetzungen vor sich. Zuerst entzieht das Kupfer der Schwefelsäure ein Atom Sauerstoff:



und dann setzt sich das Kupferoxyd mit Schwefelsäure zu Wasser und Kupfersulfat um:



Ausserdem zerfällt die schweflige Säure in Schwefeldioxyd und Wasser

$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2.$$

Diese Vorgänge gehen nun wie vorher in unmessbar kurzer Zeit hinter einander, also beinahe zu gleicher Zeit vor sich und die drei oben entwickelten Gleichungen lassen sich in eine einzige zusammenziehen:

$$\begin{array}{l} H_2SO_4 + Cu = CuO + H_2SO_3 \\ H_2SO_4 + CuO = CuSO_4 + H_2O \\ H_2SO_3 = H_2O + SO_2 \\ \hline 2H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O. \end{array}$$

Bringt man chromsaures Kalium, Bromkalium und Schwefelsäure zusammen, so entstehen schwefelsaures Chrom, schwefelsaures Kalium, Wasser und freies Brom, gemäss der Gleichung:

$$2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2SO_4 = 5K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 8H_2O + 6Br.$$

Diese Gleichung erscheint nur desshalb complicirt, weil eine Reihe von einfachen Umsetzungen zu gleicher Zeit vor sich geht. Sie lässt sich in folgende einfache Gleichungen auflösen:

1) $K_2CrO_4 + H_2SO_4 = H_2CrO_4 + K_2SO_4$; $H_2CrO_4 = H_2O + CrO_3$
2) $2KBr + H_2SO_4 = 2HBr + K_2SO_4$
3) $2CrO_3 + 6HBr = Cr_2O_3 + 6Br + 3H_2O$
4) $Cr_2O_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O.$

Man sieht, dass bei dieser Reaction eigentlich aus chromsaurem Kalium und Schwefelsäure zuerst Chromsäure resp. deren Anhydrid, und aus Brom-

kalium und Schwefelsäure Bromwasserstoffsäure beiderseits neben schwefelsaurem Kalium erzeugt werden, und dass dann zwischen Chromsäure und Bromwasserstoffsäure die Hauptumsetzung vor sich geht. Dass dann das gebildete Chromoxyd $Cr_2 O_3$ sich mit Schwefelsäure weiter zu schwefelsaurem Chrom und Wasser umsetzt, ist vergleichsweise nur Nebenreaction. Um diese Gleichungen in eine zusammenzufassen, muss man Gleichung 1) mit 2, Gleichung 2) mit 3 multipliciren, darauf alles zusammenzählen und die auf beiden Seiten gleichen Glieder durchstreichen. Man erhält dann die oben angeführte Gleichung. Aus diesem Beispiel ersieht man, wie man eine Umsetzungsgleichung bei complicirteren Vorgängen abzuleiten hat; es darf dies nicht durch Probiren, sondern durch Auflösen des complicirten Vorganges in seine einzelnen Phasen und Zusammenziehung derselben geschehen.

Aus der in Formeln, d. h. in Atomgewichten ausgedrückten Zusammensetzung einer Verbindung kann man auf sehr einfache Weise die procentische Zusammensetzung der Verbindung berechnen. Das Kochsalz ist NaCl, besteht also aus 1 At. Natrium und 1 At. Chlor, das ist aus 23 Natrium und 35·5 Chlor. 58·5 Kochsalz (23 + 35·5) enthalten daher 23 Natrium und 35·5 Chlor, wie viel Natrium und Chlor ist in 100 Kochsalz enthalten? Dies ist die einfache Rechnung. Man hat 58·5 : 23 = 100 : 39·3 (Natrium) und 58·5 : 35·5 = 100 : 60·7 (Chlor).

Das Kochsalz besteht also aus:

$$\begin{array}{l} \text{Na} = 39{\cdot}3 \\ \text{Cl} = 60{\cdot}7 \\ \hline \quad 100{\cdot}0. \end{array}$$

Die Formel für den gewöhnlichen Rohrzucker ist $C_{12} H_{22} O_{11}$; der Zucker besteht daher aus:

$$\begin{array}{rcrcrl} 12 & \times & 12 & = & 144 & \text{Kohlenstoff} \\ 22 & \times & 1 & = & 22 & \text{Wasserstoff} \\ 11 & \times & 16 & = & 176 & \text{Sauerstoff} \\ \hline & & & & 342. & \end{array}$$

Das Moleculargewicht des Zuckers, nämlich die Summe der Atomgewichte der Bestandtheile ist also 342. In 342 Zucker sind 144 Kohlenstoff, 22 Wasserstoff, 176 Sauerstoff enthalten, wie viel in 100, das ist die Rechnung. Man erhält 42·1 Kohlenstoff, 6·4 Wasserstoff, 51·5 Sauerstoff.

Da bei gewöhnlichen Analysen von Verbindungen, nicht mit so ausserordentlicher Genauigkeit verfahren wird, wie bei Analysen, welche ausgeführt werden, um die Atomgewichte der Elemente zu ermitteln, so benutzt man die Resultate jener Analysen eben nur um zu erfahren, in welchem Verhältnisse die Atomgewichte der Bestandtheile in der Verbindung vorkommen und daraus berechnet man die genauere procentische Zusammensetzung.

Die Analyse des Schwefelbleis hat z. B. ergeben, dass es eine Verbindung von 1 At. Blei (207), und 1 At. Schwefel (32) ist; die daraus berechnete Zusammensetzung ist: 86·61 Blei, 13·39 Schwefel, während eine quantitative Analyse desselben 86·58 Blei, 13·42 Schwefel ergab, in Folge

der unvermeidlichen Versuchsfehler. Jene Zusammensetzung wird die berechnete, diese die gefundene genannt; je besser letztere mit der ersteren stimmt, desto genauer wurde analysirt.

Ebenso leichtverständlich ist, wie aus der proncentischen Zusammensetzung einer Verbindung die Formel für dieselbe berechnet wird. Wie wir eben gesehen haben, ergab die Analyse des Schwefelbleis, dass dasselbe aus 86·58 Blei und 13·42 Schwefel besteht. Da nun 207 Gewichtstheile Blei 1 At. Blei repräsentiren, so entsprechen 86·58 Blei 0·418 At. Blei und da 32 Gewichtstheile Schwefel 1 At. Schwefel repräsentiren, so entsprechen 13·42 Schwefel 0·419 At. Schwefel, nach den Ansätzen:

$$207 : 1 = 86{\cdot}58 : 0{\cdot}418$$
$$32 : 1 = 13{\cdot}42 : 0{\cdot}419.$$

Auf 0·418 Blei kommen in der Verbindung also 0·419 Schwefel. Diese Zahlen lassen keinen Zweifel, dass die Verbindung auf 1 At. Blei 1 At. Schwefel enthält. Die aus der Analyse berechneten Zahlen sind zwar einander nicht völlig gleich, aber das Verhältniss 1 : 1 ergibt sich ohne Frage daraus, da bei Verbindungen der Art nur sehr einfache Verhältnisse vorkommen. Es leuchtet ein, dass je grösser die Atomgewichte der Elemente einer Verbindung sind, desto weniger genau das Resultat der Analyse der Verbindung sein kann, ehe sich die atomistische Zusammensetzung aus derselben nicht erkennen lässt. Man berücksichtige z. B., dass 207 Blei erst 1 At. Blei sind, dass aber 1 Wasserstoff schon 1 At. Wasserstoff ist.

Man erfährt also die relative Anzahl der Atome der Bestandtheile aus dem Procentgehalte der Bestandtheile, wenn man mit den Atomgewichten der Bestandtheile in die Procentgehalte dividirt.

Eine Verbindung des Metalloids Antimon mit Jod hat sich bei der Analyse als bestehend gezeigt aus 24·3 Thln. Antimon und 75·7 Thln. Jod; wie viele Atome Jod und Antimon enthält die Verbindung? Das Atomgewicht des Antimons ist 122, das des Jods 127; man hat also:

$$\frac{24{\cdot}3}{122} = 0{\cdot}2 \text{ und } \frac{75{\cdot}7}{127} = 0{\cdot}6.$$

In der Verbindung kommen hiernach auf 0·2 Atome Antimon 0·6 Atome Jod; die letztere Zahl ist das Dreifache der ersteren; die Verbindung ist also aus 1 Atom Antimon und 3 Atomen Jod zusammengesetzt. Wäre die Analyse so ungenau gewesen, dass sie 23 Antimon und 77 Jod ergeben hätte, so bekäme man

$$\frac{23}{122} = 0{\cdot}19 \text{ und } \frac{77}{127} = 0{\cdot}61;$$

das Verhältniss 1 : 3 würde dessenungeachtet unzweifelhaft sein, da das Verhältniss von 19 : 61 nie vorkommt.

In den anorganischen Verbindungen finden wir am häufigsten 1 Atom des einen Körpers mit 1, 2, 3 und 4 Atomen eines anderen Körpers vereinigt, oder 2 Atome des einen Bestandtheils mit 1, 3, 5, 7 Atomen des anderen; nur in den wasserhaltigen Salzen kommt oft eine grössere Anzahl von Molecülen Wasser vor; im Alaun z. B. 12 Atome. In den organischen Verbindungen stossen wir auf minder einfache Verhältnisse.

Der Zucker enthält, wie oben angegeben, 12 Atome Kohlenstoff, 22 Atome Wasserstoff, 11 Atome Sauerstoff. In den natürlich vorkommenden anorganischen Verbindungen, den Mineralen (namentlich den Silicaten) findet sich jedoch ebenfalls sehr häufig eine grosse Anzahl von Atomen.

Auf die angegebene Weise, nämlich indem man die Procentgehalte durch die Bestandtheile dividirt, erfährt man jedoch nur das Verhältniss, in welchem die Atome in der Verbindung vorkommen, also die relative Anzahl der Atome. Um die absolute Anzahl zu erfahren, muss das Moleculargewicht der Verbindung bekannt sein.

Das Aluminium bildet z. B. mit Chlor eine Verbindung, welche aus 20·22 Aluminium und 79·77 Chlor, das Eisen eine solche, welche aus 34·46 Eisen und 65·54 Chlor besteht. Dividirt man durch die betreffenden Atomgewichte, Al = 27, Fe = 56 und Cl = 25·5, so erhält man

$$\frac{20{\cdot}22}{27} = 0{\cdot}75, \qquad \frac{79{\cdot}77}{35{\cdot}5} = 2{\cdot}24.$$

$$\frac{34{\cdot}46}{56} = 0{\cdot}615, \qquad \frac{65{\cdot}54}{35{\cdot}5} = 1{\cdot}85.$$

Die Quotienten 0·75 und 2·24 einerseits und 0·615 und 1·85 andererseits stehen aber im Verhältniss 1 : 3. Das Aluminiumchlorid und das Eisenchlorid enthalten daher auf 1 Atom Metall 3 Atome Chlor. Deshalb ist aber die Formel noch nicht $AlCl_3$ oder $FeCl_3$, sie kann ebenso gut Al_2Cl_6, Fe_2Cl_6, Al_3Cl_9, Fe_3Cl_9 u. s. w. sein. Wir wissen aber aus der Tabelle S. *76*, dass das specifische Gewicht des Dampfes der beiden Chloride = 9·35 resp. 11·39 ist, daraus folgt nach früheren Ableitungen das Moleculargewicht, indem wir diese Zahlen mit 28·87 multipliciren. Es ist also das Moleculargewicht des Aluminiumchlorids = 9·35 × 28·87 = 270, das des Eisenchlorids = 11·39 × 28·87 = 329. Die Formeln $AlCl_3$ und $FeCl_3$ geben aber 133·5 resp. 162·5, also nahezu die Hälfte der obigen Moleculargewichte. Die wahre Formel der Chloride ist daher: Al_2Cl_6 und Fe_2Cl_6.

Ist also die Moleculargrösse einer Verbindung durch die Bestimmung der Dampfdichte zu ermitteln, so ist die Aufstellung der Formel ohne Schwierigkeit. Leider ist dies aber bei der Mehrzahl der anorganischen Verbindungen nicht der Fall, da sie entweder nicht ohne Zersetzung, oder erst bei so hohen Temperaturen flüchtig sind, dass ihre Dichte im Gas- oder Dampfzustande nicht bestimmt werden konnte. Wie die Molculargrösse dieser Verbindungen, wenn nicht mit Sicherheit, so doch mit einiger Wahrscheinlichkeit gefunden werden kann, darüber lässt sich kaum etwas Allgemeines sagen. Wir werden darauf vielfach im speciellen Theil und in der Einleitung bei der Besprechung des chemischen Werthes der Atome zurückkommen.

Ebenso wie sich aus der chemischen Formel einer Verbindung die procentische Zusammensetzung berechnen lässt, kann man auch aus den Umsetzungsgleichungen diejenigen Mengen berechnen, die man auf einander wirken lassen muss, um eine bestimmte Menge einer andern Verbindung zu erhalten. Wie wir vorhin gesehen haben, entsteht durch Umsetzung von Jodkalium und Quecksilberchlorid Quechsilberjodid, welches sich als unlösliches rothes Pulver ausscheidet. Wie viel Jodkalium und Quecksilberchlorid

muss man nun anwenden, um 100 g dieses Jodides darzustellen? Die Umsetzungsgleichung in Zeichen und in Zahlen ist:

$$\underset{332}{2\,KJ} + \underset{271}{HgCl_2} = 2\,KCl + \underset{454}{HgJ_2}.$$

Zur Darstellung von 454 g Jodquecksilber sind also 332 g Jodkalium und 271 g Chlorquecksilber nöthig, wie viel also zur Darstellung von 100 g?

$$454 : 332 = 100 : x;\; x = 73{\cdot}10$$
$$454 : 271 = 100 : x;\; x = 59{\cdot}7.$$

Man muss also 73·10 g Jodkalium und 59·7 g Quecksilberchlorid anwenden.

Wie viel Braunstein und wie viel Salzsäure sind nöthig, um 150 g Chlor zu entwickeln?

Braunstein ist Mangansuperoxyd, MnO_2; kommt diese Verbindung mit Salzsäure HCl zusammen, so oxydirt der Sauerstoff des Superoxyds den Wasserstoff der Salzsäure; ein Theil des dadurch freigewordenen Chlors verbindet sich mit dem Mangan, ein anderer tritt als freies Chlor auf:

$$\underset{87}{MnO_2} + \underset{146}{4\,HCl} = MnCl_2 + \underset{71}{Cl_2} + 2\,H_2O.$$

87 Theile Mangan und 146 Theile Salzsäure entwickeln also 71 Theile Chlor; wie viele dieser Substanzen sind nöthig zu 150 Theilen Chlor?

$$71 : 87 = 150 : x;\; x = 183{\cdot}8$$
$$71 : 146 = 150 : x;\; x = 308{\cdot}4.$$

Es sind dazu also 183·8 Theile Braunstein und 308·4 Theile Salzsäure erforderlich.

Ist die Frage, wie viel dieser Substanzen zur Entwickelung einer bestimmten Anzahl Liter des Gases (bei bestimmtem Drucke und bestimmter Temperatur) nöthig sind, so reducirt man zunächst das Volum auf 0° und 760 mm Druck vermittelst des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes:

$$\frac{V}{V_1} = \frac{P_1\,(1 + 0{\cdot}003665\,t)}{P\,(1 + 0{\cdot}003665\,t_1)},$$

multiplicirt darauf die erhaltene Anzahl Liter mit dem Gewichte eines Liters Chlor (nach S. 270 = 3·17344 g) und verfährt wie vorher.

Es sei z. B. zu berechnen, wie viel Braunstein und wie viel Salzsäure nöthig sind, um 426 l Chlor bei 15° und 750 mm Druck zu entwickeln. Wir müssen zunächst berechnen, welchen Raum diese 426 l bei 0° und 760 mm Druck einnehmen würden. Bei Anwendung obiger Formel ist dann $V_1 = 426$, $P_1 = 750$, $P = 760$, $t = 0$, $t_1 = 15$, also da $1 + 0{\cdot}003665 \times 0 = 1$:

$$V = \frac{750 \times 426}{760 \times (1 + 0{\cdot}003665 \times 15)} = \frac{750 \times 426}{760 \times 1{\cdot}0549} = 398{\cdot}51.$$

Da nun 1 l Chlor bei 0° und 760 mm Druk 3·17344 g wiegt, so ist das Gewicht der 398·51 l = 398·51 × 3·17344 = 1264·6 g. Zur Be-

rechnung der dazu nöthigen Mengen Braunstein und Salzsäure haben wir wie vorhin die Gleichungen:

$$71 : 87 = 1264{\cdot}6 : x;\ x = 1549{\cdot}6$$
$$71 : 146 = 1264{\cdot}6 : x;\ x = 2600{\cdot}5.$$

Es sind also zur Entwickelung von 426 l Chlor unter den angegebenen Umständen 1549·6 g Braunstein und 2600·5 g Salzsäure (HCl) nöthig. Es wird aber zu dieser Entwickelung keine gasförmige Salzsäure, sondern eine Lösung des Gases in Wasser angewandt. Diese Lösung enthält etwa 40 Procent = $^2/_5$ des Gases, man hat also von dieser Lösung oder, wie man zu sagen pflegt, von der concentrirten Salzsäure $2600{\cdot}5 \times {}^5/_2 = 6501{\cdot}25$ g anzuwenden. — Man wird aus diesem Beispiel leicht ersehen, wie man in ähnlichen Fällen zu verfahren hat.

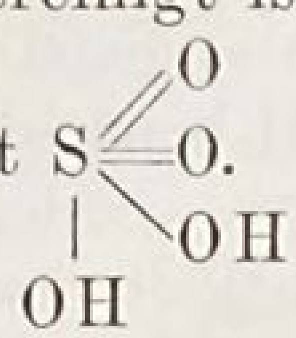
Die Lehre vom chemischen Werth der Elemente.

Wir können bei dem Gesetze der chemischen Proportionen zwischen dem Gesetze der constanten und multipeln Proportionen unterscheiden. Das erstere ist durch die Annahme von Atomen, durch die Dalton'sche Atomtheorie völlig erklärt. Es ist selbstverständlich, dass sich zwei Elemente wie Stickstoff, dessen Atomgewicht = 14, und Sauerstoff, dessen Atomgewicht = 16 ist, nur in Verhältnissen wie 14:16, 28:16, 14:32 u. s. w. verbinden können, nicht aber in Verhältnissen wie 14 : 15, oder $14 : 12^1/_2$, wenn die chemische Vereinigung durch Aneinanderlagerung (einer nicht sehr bedeutenden Zahl) von Atomen erfolgt. Das Gesetz der multipeln Proportionen ist aber durch die Dalton'sche Atomtheorie nicht erklärt. Es ist durch diese nur gesagt, dass die Atome sich in mehreren Verhältnissen vereinigen können, nicht aber, weshalb sie sich in gewissen Verhältnissen lieber verbinden als in anderen [1]).

Diese Lücke auszufüllen, hat sich die Lehre von dem chemischen Werthe, die Valenztheorie oder die Theorie der Atomigkeit oder Werthigkeit der Elemente zur Aufgabe gemacht, wenn sie dieselbe auch bis jetzt noch nicht vollständig gelöst hat.

Wir haben früher Methoden zur Bestimmung der Grösse des Molecüls einer chemischen Verbindung oder eines Elementes kennen gelernt. Durch die Moleculargrösse erfahren wir, wie viel Atome sich zu den kleinsten selbständigen Ganzen gruppirt haben. Es fragt sich nun weiter, wie diese Atome innerhalb des Molecüls gruppirt sind. Das Molecül der Schwefelsäure ist aller Wahrscheinlichkeit nach H_2SO_4. Ob wir diese Formel H_2SO_4, SO_4H_2, O_4SH_2 schreiben, ist für die Moleculargrösse ganz gleichgültig. Man nennt solche Formeln, welche nur die Art und die Anzahl der Atome im Molecül angeben, unitare oder empirische Formeln. Von diesen verschiedenen sind die rationellen, Constitutions- oder Structurformeln, welche die Anordnung der Atome innerhalb des Molecüls ausdrücken. Eine solche Formel ist z. B. $SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$. Diese drückt aus, dass

[1]) Vgl. Kekulé, Compt. rend. 58, 510; Zeitschr. Chem. 7, 689.

zwei Atome Wasserstoff mit je einem Atom Sauerstoff verbunden und die entstandenen beiden Gruppen OH mit SO_2 vereinigt sind. Ueber die Art, wie die Gruppe SO_2 constituirt, ob darin der Sauerstoff ganz mit Schwefel oder theilweise ein Atom Sauerstoff mit einem anderen Atom Sauerstoff vereinigt ist, sagt sie noch nichts. Eine noch weiter aufgelöste Formel ist  Diese gibt über die Anordnung der Atome völlige Rechenschaft, sie zeigt, dass zwei Sauerstoffatome ganz mit Schwefel vereinigt sind, zwei andere theilweise mit Schwefel, theilweise mit Wasserstoff.

Es ist dabei besonders hervorzuheben, dass diese Formeln nicht etwa die räumliche Lagerung der Atome, sondern nur die Anordnung derselben im obigen Sinne angeben sollen.

Diese Constitutionsformeln abzuleiten, hat sich ebenfalls die Lehre vom chemischen Werth zur Aufgabe gestellt. Wenn wir früher die Chemie als die Lehre von der Zusammensetzung der Körper, als die Wissenschaft, welche lehrt, wie die Körper zusammengesetzt sind und zusammengesetzt werden, definirt haben, so können wir diese Definition jetzt dahin erweitern, dass die Chemie diejenige Wissenschaft ist, welche sich mit dem Aufbau der Molecüle und der Erforschung der Anordnung der Atome innerhalb derselben beschäftigt. Die Chemie hat es danach wesentlich mit den Eigenschaften der Atome und ihrer Zusammensetzung zu Molecülen zu thun, während sich die Physik wesentlich mit den fertigen Molecülen und den Eigenschaften derselben beschäftigt. Wir heben dies „wesentlich" hervor, denn eine ganz strenge Unterscheidung dieser beiden Wissenschaften, wollen wir keineswegs damit gegeben haben.

Die Lehre vom chemischen Werth der Atome lässt sich am besten an der Hand einer historischen Entwickelung verstehen [1]).

Wenn man ein älteres Lehrbuch der Chemie, z. B. die vorhergehende Auflage dieses Buches, zur Hand nimmt, so wird man finden, dass die Constanten in den chemischen Proportionen nicht als Atomgewichte, sondern als Aequivalentgewichte oder Mischungsgewichte bezeichnet sind, und dass diese Aequivalentgewichte ihrer Grösse nach in vielen Fällen auch nicht mit den jetzigen Atomgewichten zusammenfallen. Dennoch sind die jetzigen Atomgewichte grösstentheils nicht neu, sondern sie rühren, einer noch früheren Epoche der Chemie angehörend, von Berzelius her. Dieser liess gerade wie wir jetzt bei Feststellung der Atomgewichte nicht nur die Gewichtsverhältnisse, sondern so weit als möglich auch die Volumverhältnisse entscheiden, und schrieb daher das Wasser wie wir H_2O. Er wählte aber nicht Wasserstoff als Einheit, sondern setzte das damals wichtigste Element, den Sauerstoff = 100 und also Wasserstoff = 6·25. Von diesem Atomgewicht wurde aber das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs oder sein Aequivalent unterschieden, diejenige Menge, welche sich mit der Einheit Sauerstoff = 100 zu verbinden vermag. Dieses Verbindungsgewicht war H_2 und wurde als H bezeichnet.

[1]) Es wurde dabei folgende Literatur (ausser der speciell citirten) benutzt: A. Ladenburg, Vorträge über Entwickelungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren, Braunschweig 1869; — Kekulé, Organische Chemie, Erlangen 1867; — Blomstrand, Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869.

Der Begriff Aequivalent rührt von Wollaston her. Man wandte denselben ursprünglich auf das Verhalten von Basen zu Säuren an und nannte diejenigen Mengen von Basen einander äquivalent, welche dieselbe Quantität Säure zu neutralisiren vermögen. Man kann z. B. Salzsäure durch Kaliumhydrat oder Calciumhydrat neutralisiren:

$$HCl + KOH = KCl + H_2O$$
$$2HCl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O.$$

Bezieht man Kaliumhydrat und Calciumhydrat auf dieselbe Menge Salzsäure, z. B. auf $HCl = 36{\cdot}5$, so ist $KOH = 56$ äquivalent $\frac{Ca(OH)_2}{2} = 37$. Dieser Begriff wurde aber bald weiter ausgedehnt; man sprach auch von Aequivalenten elementarer Körper, wobei man wohl ursprünglich diejenigen Mengen meinte, die sich mit der Einheit Wasserstoff oder Sauerstoff verbanden. Der Begriff wurde aber sofort confus, als man ihn auf Körper anwandte, die sich in mehreren Verhältnissen verbinden.

Berzelius schrieb fast immer nur das Aequivalent Wasserstoff H̶ als Doppelatom, wobei also das Wasser die Formel H̶O erhielt. Er übertrug dieses Doppelatom auch auf solche Verbindungen, bei denen die Anwendung desselben nicht nöthig war, und schrieb die Salzsäure nicht HCl, sondern H̶C̶l.

Obgleich Berzelius stets solche Ausdrücke als Doppelatome bezeichnete, so trug doch dieser stete Gebrauch des Doppelatoms viel dazu bei, es als untheilbar zu betrachten und so das Aequivalentgewicht für Wasserstoff 12·5 statt des Atomgewichts 6·25 in den Vordergrund zu stellen.

Dazu kam, dass die physikalische Grundlage der Atomgewichtsbestimmung von Berzelius, das Gay-Lussac'sche Volumgesetz, welches namentlich von französischen Chemikern in ausgedehntem Masse und sehr consequent angewandt war, durch die Experimentaluntersuchungen von Dumas sehr erschüttert wurde. Dumas fand, dass die Dampfdichte des Phosphors doppelt, die des Schwefels dreimal so gross sei, als er sie früher angenommen, während das specifische Gewicht des Quecksilberdampfes nur die Hälfte von dem war, was er vermuthet hatte. Ferner stimmte das kurz vorher von Dulong und Petit aufgestellte Gesetz, dass das Product von specifischer Wärme in das Atomgewicht constant sei, mit vielen von Berzelius bestimmten Atomgewichten nicht überein, und auch der Glaube an die Anwendbarkeit des Isomorphismus zur Atomgewichtsbestimmung wurde durch die Entdeckung des Di- und Trimorphismus schwer erschüttert. Allen physikalischen Kriterien, welche man zur Bestimmung des Atomgewichts benutzt hatte, schien man kein Zutrauen mehr schenken zu können. Viele Chemiker gaben daher den Begriff Atom und Atomgewicht als etwas hypothetisches auf und glaubten sich mit dem Begriff Aequivalentgewicht oder Verbindungsgewicht begnügen zu müssen. Diese Ansicht wurde besonders von L. Gmelin vertreten, welcher dieselbe durch sein vielgebrauchtes, sehr vollständiges Handbuch ausserordentlich verbreitete. Bei der Bestimmung des Aequivalents, oder, wie man sich ausdrückte, der stöchiometrischen Zahl, des Mischungsgewichts, Atomgewichts, traten lediglich einfache Verhältnisse und chemische Analogien in den Vordergrund. Das Wasser erhielt, da es am einfachsten schien, dass in ihm gleiche Aequivalente Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, die Formel

HO, und so nach einem ähnlichen Gedankengang, wie er S. *40* entwickelt, der Sauerstoff das Aequivalentgewicht 8, wenn H = 1. Damit war die Annahme S = 16, C = 6, kurz, die Aequivalentgewichte, wie sie in den meisten älteren Lehrbüchern gebraucht werden, nothwendig verbunden.

Die Ansicht über die Constitution der chemischen Verbindungen, welche von Berzelius gemäss der elektrochemischen Theorie entwickelt war, wurde jedoch beibehalten. Nach dieser, aus der innigen Beziehung zwischen Elektricität und chemischer Zersetzung hervorgegangenen Theorie, entsteht Elektricität nicht erst durch Berührung zweier Körper, sondern ist eine Grundeigenschaft der Materie. Ein jedes Atom besitzt zwei elektrische Pole, allein die eine Elektricitätsmenge herrscht über die andere so vor, dass das Atom, also auch das Element, nur unipolar erscheint. Die Elemente lassen sich danach in eine Reihe ordnen, in welcher das vorhergehende immer elektronegativer ist als das nachfolgende (Spannungsreihe). Nur der Sauerstoff, der obenan steht, ist absolut elektronegativ. Die Vereinigung zweier Elemente findet in der Weise statt, dass die Atome sich mit ihren entgegengesetzten Polen an einander legen und die freien Elektricitäten austauschen, wobei Wärme und Lichtentwickelung hervorgerufen werden. In dieser Weise vereinigt sich also der elektropositive Wasserstoff mit dem elektronegativen Sauerstoff zu Wasser $\overset{+}{H}\overset{-}{O}$ und das elektropositive Kalium mit Sauerstoff zu Kali $\overset{+}{K}\overset{-}{O}$. Eine solche Verbindung, welche als Verbindung erster Ordnung bezeichnet wird, ist elektrisch, also auch chemisch nicht wirkungslos, da bei der Vereinigung nur je ein Pol neutralisirt wird; sie ist noch unipolar und kann weitere Verbindungen (zweiter Ordnung) eingehen, die auch wieder mit elektrischen Kräften begabt sind; doch nehmen die Intensitäten derselben ab, je höher die Ordnung der Verbindung ist, da sich im Allgemeinen die stärkeren Pole zuerst ausgleichen. So vereinigt sich die Base Kali KO als elektropositive Verbindung mit der elektronegativen Schwefelsäure $\overset{+}{S}\overset{-}{O_3}$ zu schwefelsaurem Kali KO, SO_3 und diese Verbindung zweiter Ordnung kann sich mit schwefelsaurer Thonerde $Al_2O_3, 3SO_3$ zu der Verbindung dritter Ordnung dem Doppelsalze $Al_2O_3, 3SO_3 + KO, SO_3$ vereinigen, welches selbst wieder mit 24 Aequivalenten Wasser Alaun bildet:

$$Al_2O_3, 3SO_3 + KO, SO_3 + 24\,HO.$$

Diese Theorie und Schreibweise war allgemein verbreitet und findet sich auch jetzt noch in manchen Lehrbüchern, besonders in denen der analytischen Chemie.

Berzelius' Theorie wurde namentlich bei der Entwickelung der organischen Chemie schwer erschüttert. Es stellte sich heraus, dass in vielen organischen Verbindungen, z. B. in der Essigsäure Wasserstoffatome durch Chloratome ersetzt werden können und dass das entstandene Product grosse Analogie mit der Muttersubstanz besitzt. Dass aber zwei in ihren Haupteigenschaften so verschiedene Körper, wie das elektronegative Chlor und der elektropositive Wasserstoff sich in Verbindungen sollten ersetzen können, schien mit der elektrochemischen Theorie unverträglich. Zuerst wurden die Thatsachen bezweifelt, aber durch Regnault und Malagutti wurden noch immer mehr solcher Substitutionsproducte entdeckt, und Melsens gelang es umgekehrt, aus der Trichloressigsäure wieder Essig-

säure zu regneriren. Berzelius stellte zwar neue Formeln für die substituirten Verbindungen auf und suchte sie durch seine Theorie der Paarlinge mit der elektrochemischen Theorie in Uebereinstimmung zu bringen, aber die meisten Chemiker, unter denen auch Liebig, traten Berzelius entgegen, und der von Laurent und Dumas entwickelten Substitutionstheorie bei.

Inzwischen war durch Gerhardt und namentlich durch den genialen, lange verkannten Laurent ein grosser Fortschritt in der Entwickelung der theoretischen Chemie durch die scharfe Unterscheidung von Atom, Molecül und Aequivalent angebahnt, und die Bestimmung des Moleculargewichts auf die schon vor 35 Jahren aufgestellte Hypothese Avogadro's zurückgeführt. Nach Laurent ist das Molecül die kleinste Menge einer Substanz, deren man bedarf, um eine Verbindung zu Stande zu bringen, und welche in Dampfform stets das doppelte Volum eines Atoms Wasserstoff einnimmt. Das Atom ist die kleinste Quantität eines Elements, welche in zusammengesetzten Körpern vorkommt, während die Aequivalente gleichwerthige Mengen analoger Substanzen bedeuten. Die nach dieser Definition bestimmten Moleculargewichte der organischen Verbindungen wurden durch die Untersuchungen über die Aetherbildung und die Darstellung der gemischten Aether von Williamson bestätigt und nun durch Gerhardt die schon früher in nicht so vollkommener Weise von Dumas und Laurent entwickelte Typentheorie ausgebaut. In der Typentheorie ist zunächst von einer grundsätzlichen Zweitheilung einer jeden Verbindung, wie sie die elektrochemische Theorie fordert, keine Rede mehr. Die Kraft, welche bei der Bildung der chemischen Verbindungen thätig ist, spielt überhaupt direct keine Rolle bei der Aufstellung der Formel. Für diese Theorie ist zunächst die Erscheinung der Substitution und die Zurückführung aller (flüchtigen) Verbindungen auf 2 Volume die Hauptsache. Alle Verbindungen werden von den im Dampfzustande 2 Volume einnehmenden Körpern

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Wasserstoff	Wasser	Ammoniak

oder Vielfachen derselben abgeleitet. Tritt z. B. an die Stelle von einem Atom Wasserstoff in dem Typus Wasserstoff Chlor, in dem Typus Wasser Kalium, so entstehen Salzsäure und Kaliumhydroxyd:

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Die Salzsäure hatte als Ableitungsform eine hervorragende Bedeutung und wurde vielfach statt des Wasserstofftypus gebraucht.

Auch zusammengesetzte Radicale können an die Stelle des Wasserstoffs treten. Ein zusammengesetztes Radical bedeutet eine Atomgruppe. Auch die ältere Theorie kannte Radicale, sie betrachtete dieselbe aber als unveränderliche und auch im freien Zustande darstellbare Substanzen. Radicale sind z. B. das Ammonium NH_4, und das Cyan CN. Das erstere Radical suchten, das zweite glaubten die frühern Chemiker isolirt zu haben. Jetzt ist Radical nur noch ein Rest, eine bei gewissen Reactionen nicht angegriffene und von einem Typus in den andern übertragbare Atomgruppe,

in deren Begriff es liegt, dass sie immer mit etwas anderm verbunden, also nicht isolirbar ist. Das Cyan, welches die frühern Chemiker isolirt zu haben glaubten, ist in Wirklichkeit $\left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\}$, leitet sich also vom Typus Wasserstoff ab, in welchem beide Wasserstoffatome durch das nicht isolirbare Radical CN ersetzt ist. Durch Eintritt dieses Radicals in die übrigen Typen erhält man:

$$\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}CN\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Cyanwasserstoff Cyansäure Cyanamid.

Ein anderes Radical ist das Methyl CH_3, ein Radical also, welches aus einem Atom Kohlenstoff und drei Atomen Wasserstoff besteht. Durch Eintritt desselben in die Typen erhält man:

$$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Methylwasserstoff Methylalkohol Methylamin.

Ebenso sind die Gruppen NO und NO_2 Radicale. Von diesen leiten sich salpetrige Säure und Salpetersäure, sowie deren Chloride ab:

$$\text{Typus} \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

$$\begin{matrix}NO\\Cl\end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$$

Nitrosylchlorid salpetrige Säure Nitrylchlorid Salpetersäure.

Aber auch mehrere Wasserstoffatome der Typen können ersetzt werden:

$$\text{Typus} \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}O$$

Kaliumoxyd Salpetrigsäure-anhydrid Salpetersäure-anhydrid

$$\text{Typus} \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}N$$

Dimethylamin Trimethylamin.

Indem der Sauerstoff und Stickstoff der Typen Wasser und Ammoniak durch analoge Elemente, z. B. Schwefel und Phosphor u. s. w., ersetzt werden, entstehen die Nebentypen:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P$$

Schwefelwasserstoff Phosphorwasserstoff

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Se \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}As$$

Selenwasserstoff Arsenwasserstoff.

Davon leiten sich z. B. ab:

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S \qquad \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}Se \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}P \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}As$$

Kaliumsulfhydrat, Selenkalium, Monomethylphosphin, Trimethylarsin.

Bei dieser Substitution ist bisher immer nur ein Atom Wasserstoff durch ein Radical oder zwei Atome Wasserstoff durch zwei Radicale etc. ersetzt worden. Es gibt aber auch solche Radicale, welche an Stelle von mehreren Wasserstoffatomen treten können, z. B. das Radical $\overset{II}{CO}$, $\overset{II}{SO_2}$ und $\overset{III}{PO}$. Diese mehratomigen Radicale vermögen mehrere Typen zusammenzuhalten:

$$\text{Typus}\ \begin{matrix}HCl\\HCl\end{matrix} \qquad \overset{II}{CO}Cl_2 \qquad \overset{II}{SO_2}Cl_2$$

Carbonylchlorid, Sulfurylchlorid

$$\text{Typus}\ \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\\overset{II}{CO}\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\\overset{II}{SO_2}\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\end{matrix}$$

Kohlensäure, Schwefelsäure

$$\text{Typus}\ \begin{matrix}HCl\\HCl\\HCl\end{matrix} \qquad \overset{III}{PO}\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix} \qquad \text{Typus}\ \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} \qquad \overset{III}{PO}\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}$$

Phosphoroxychlorid, Phosphorsäure.

Solche Typen heissen multiple Typen. Ihre Grundidee war, dass durch Eintritt eines mehratomigen Radicals eine grössere Anzahl vorher getrennter Molecüle zu einem jetzt untheilbaren Molecül vereinigt werden.

Die Anwendung der Typentheorie wurde durch Kekulé wesentlich dadurch ausgedehnt, dass er die gemischten Typen einführte und den Typus Methan $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$ dem übrigen hinzufügte.

Bei den gemischten Typen können nicht allein gleiche, sondern auch verschiedene Typen durch mehratomige Radicale zusammengehalten werden z. B.

$$\text{Typus}\ \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\\overset{II}{SO_2}\end{matrix}\right\}O\\H\end{matrix} \qquad \text{Typus}\ \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\\overset{II}{SO_2}\end{matrix}\right\}O\\Cl\end{matrix}$$

schweflige Säure, erstes Chlorid der Schwefelsäure

$$\text{Typus}\ \begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O\\\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}S\end{array}\qquad\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\SO_2\end{array}\right\}O\\\left.\begin{array}{l}SO_2\\H\end{array}\right\}S\end{array}\qquad\text{Typus}\ \begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O\\\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right\}N\end{array}\qquad\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\SO_2\end{array}\right\}O\\\left.\begin{array}{l}SO_2\\H\\H\end{array}\right\}N\end{array}$$

unterschweflige Säure — Sulfaminsäure.

Der Typus CH_4 war besonders für die organische Chemie wichtig. Aus ihm leitet sich eine Reihe von Kohlenwasserstoffen ab:

$$\left.\begin{array}{l}H\\H\\H\\H\end{array}\right\}C\qquad\left.\begin{array}{l}CH_3\\H\\H\\H\end{array}\right\}C\qquad\left.\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\\H\\H\end{array}\right\}C$$

Methan — Methylmethan, Aethan — Dimethylmethan, Isopropan.

Die Constitution der Verbindungen war danach im hervorragenden Maasse von der Werthigkeit der Radicale bedingt. Solche mehrwerthigen Radicale hatte schon Williamson 1851 in seiner Abhandlung über die Constitution der Salze angenommen und Frankland[1]) führte im Jahre 1853 die Gesetzmässigkeiten in den Verbindungsverhätnissen verschiedener Elemente auf die Sättigungscapacität der letzteren zurück. Ebenso sprachen Odling und Kekulé im Jahre 1854 von der Sättigungscapacität für zusammengesetzte und Elementarradicale. Kolbe[2]) leitete im Jahre 1857 eine Anzahl Kohlenstoffverbindungen von der wasserfreien Kohlensäure (C_2O_4) ab und Kekulé[3]) endlich führte dann in demselben Jahre mit grosser Klarheit aus, dass die Werthigkeit der Radicale nur durch die der Elementaratome bedingt sein könne[4]). Die wahre Bedeutung, die „Idee" der Typen, ist nach Kekulé die, dass der Wasserstoff sich nur mit einem andern Atom Wasserstoff, der Sauerstoff mit zwei, der Stickstoff mit drei und der Kohlenstoff mit vier Wasserstoffatomen zu vereinigen vermag. Alle Elemente werden danach in einatomige, zweiatomige, dreiatomige und vieratomige eingetheilt.

Ein einatomiges Element ist ein solches, welches sich nur mit einem andern einatomigen zu verbinden vermag, z. B.

$$H-H,\qquad H-Cl,\qquad H-Br.$$

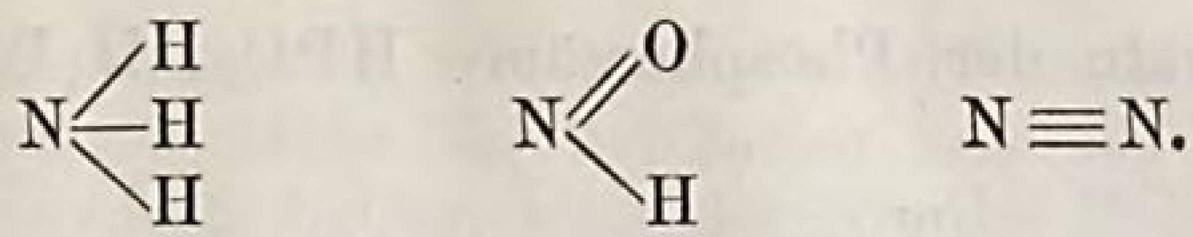
Ein zweiatomiges ein solches, welches sich mit zwei Atomen eines einatomigen oder einem Atom eines zweiatomigen verbinden kann, z. B.

$$H-O-H,\qquad H-S-H,\qquad O=O,\qquad S=S.$$

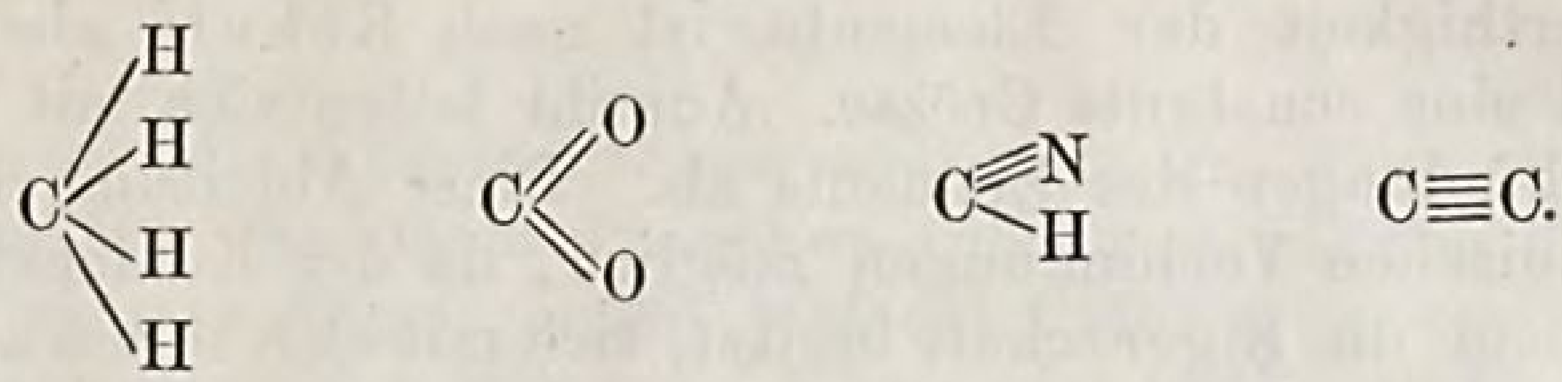
Ein dreiatomiges ein solches, welches sich mit drei Atomen eines einatomigen, mit einem Atom eines zweiatomigen und einem Atom eines einatomigen oder mit einem Atom eines dreiatomigen Elements zu verbinden vermag:

1) Ann. Chem. Pharm. 85, 368. — 2) Ann. Chem. Pharm. 101, 257. — 3) Ann. Chem. Pharm. 104, 132 (1857).

4) Bezüglich dieser Darstellung vergl. E. Erlenmeyer, Ueber die Aufgabe des chemischen Unterrichts. München 1871.



Ein vieratomiges schliesslich ein solches, welches sich mit vier Atomen eines einatomigen, mit zwei Atomen eines zweiatomigen u. s. w. Elements verbindet, z. B.



Folgende Tabelle gibt die Werthigkeit einiger Elemente, wie Kekulé sie damals annahm:

Einwerthig	Zweiwerthig	Dreiwerthig	Vierwerthig
Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlenstoff
Chlor	Schwefel	Phosphor	Silicium
Brom	Selen	Arsen	Zinn
Jod	Tellur	Antimon	Titan
Fluor		Wismuth	
		Bor	
Kalium			
Natrium			

Bei der Vereinigung zweier mehrwerthiger Atome gleicht sich je eine Verwandtschaftseinheit der Atome aus. Zwei Sauerstoffatome

$$—O—O—$$

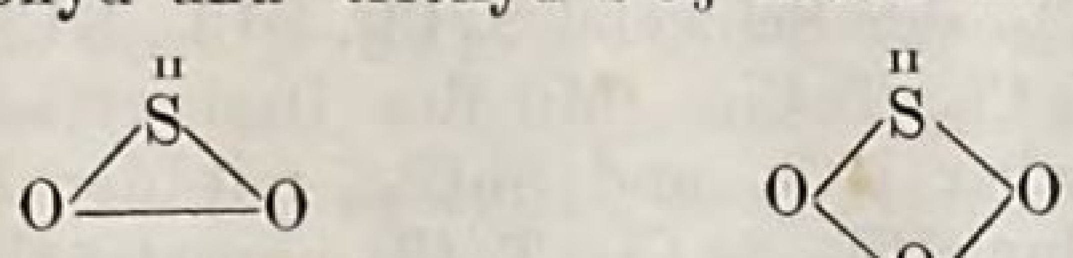
sind danach zweiwerthig; so hat z. B. das Wasserstoffsuperoxyd die Constitution:

$$H—O—O—H.$$

Drei, vier, fünf u. s. w. Sauerstoffatome sind ebenfalls zweiwerthig, z. B. in den Chlorsäuren:

$$Cl—O—O—O—Cl \text{ Chlortrioxyd}$$
$$Cl—O—O—O—O—O—Cl \text{ Chlorpentoxyd.}$$

Das Schwefeldioxyd und -trioxyd SO_3 haben die Constitution:



und die Schwefelsäure selbst

$$HO—\overset{II}{S}—O—O—OH.$$

Die drei Hydrate der Phosphorsäure HPO_3, $H_4P_2O_7$, H_3PO_4 sind constituirt:

$$\overset{III}{P}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-O-OH}{\searrow O}} \qquad \begin{array}{c}\overset{III}{P}-O-O-O-P\\ (OH)_2 \qquad\quad (OH)_2\end{array} \qquad \begin{array}{c}\overset{III}{P}-O-OH\\ (OH)_2\end{array}$$

Metaphosphorsäure Pyrophosphorsäure Orthophosphorsäure.

Die Werthigkeit der Elemente ist nach Kekulé ebenso wie das Atomgewicht eine constante Grösse. Aus ihr leiten sich mit Nothwendigkeit alle Verbindungen des Elements ab. Diese Ableitung war vor allen bei den organischen Verbindungen möglich, da der Kohlenstoff wie kein anderes Element die Eigenschaft besitzt, sich mit sich selbst zu vereinigen. Durch Bindung der Kohlenstoffatome durch je eine Verwandtschaftseinheit entstehen die Kohlenwasserstoffe:

$$\begin{array}{c}CH_3\\|\\CH_3\end{array} \qquad \begin{array}{c}CH_3\\|\\CH_2\\|\\CH_3\end{array} \qquad \begin{array}{c}CH_3\\|\\CH_2\\|\\CH_2\\|\\CH_3\end{array} \qquad \begin{array}{c}CH_3\\|\\CH_2\\.\\.\\CH_3\end{array}$$

Beim Zusammentritt von n Atomen Kohlenstoff sind hier offenbar immer 2 dieser Atome mit 3 Atomen Wasserstoff vereinigt, die $n-2$ übrigen mit 2 Atomen. Im ganzen sind also mit n Atomen Kohlenstoff $6 + 2(n-2) = 6 + 2n - 4 = 2n + 2$ Atome Wasserstoff vereinigt. Die allgemeine Formel dieser wirklich existirenden Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2}, lässt sich also sehr einfach aus der Werthigkeit des Kohlenstoffs ableiten. Indem nun andere Elemente oder Atomgruppen, z. B. Cl, Br, J, die Gruppe OH, in diese Kohlenwasserstoffe an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff treten, entsteht eine weitere Reihe von Verbindungen:

$$\begin{array}{c}CH_2Cl\\|\\CH_3\end{array} \qquad \begin{array}{c}CH_2Br\\|\\CH_3\end{array} \qquad \begin{array}{c}CH_2OH\\|\\CH_3\end{array} \qquad \text{u. s. w.}$$

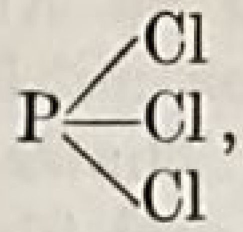
Chloräthyl Bromäthyl Alkohol

Man erkennt die ausserordentliche Anwendbarkeit des Werthigkeitsbegriffs in Verbindung mit der Substitution. Es lassen sich in der That die Formeln einer sehr grossen Anzahl von organischen Verbindungen in einfacher Weise in dieser Art ableiten.

Bei manchen andern Elementen war die Ableitung aber nicht so einfach wie bei dem Kohlenstoff. Es existirte hier eine Reihe von Verbindungen, die sich scheinbar nicht mit den angenommenen Werthigkeiten vereinbaren liessen.

Der Phosphor bildet z. B. mit Chlor die Verbindungen PCl_3, PCl_5, Antimon $SbCl_3$, $SbCl_5$, der Schwefel S_2Cl_2, SCl_2, SCl_4, das Selen Se_2Cl_2, $SeCl_4$, das Tellur $TeCl_2$, $TeCl_4$. Mit der Dreiwerthigkeit des Phosphors und Arsens schien aber PCl_5 und $SbCl_5$, mit der Zweiwerthigkeit von Schwefel, Selen, Tellur SCl_4, $SeCl_4$, $TeCl_4$ unverträglich. Kekulé unterschied diese Verbindungen als moleculare Additionen von den eigentlich atomistischen Verbindungen. Letztere sind solche, welche durch die Verwandtschaftseinheiten eines Atoms bedingt sind, bei ihnen treten immer

wirklich die Atome zusammen. Moleculare Additionen sind aber Vereinigungen geschlossener Molecüle, bei ihnen kommen nicht direct die Kräfte der Atome, sondern die Anziehungskräfte der Molecüle auf einander in Betracht. So ist PCl_3 eine atomistische Verbindung



die drei Valenzen des Phosphoratoms sind mit drei Atomen Chlor vereinigt. Damit ist das Atom Phosphor befriedigt. Aber das Molecül PCl_3 vermag sich noch mit einem Molecül Chlor zu vereinigen, $PCl_3 . Cl_2$ ist eine moleculare Verbindung. Ebenso ist $SbCl_5$: $SbCl_3 . Cl_2$, SCl_4: $SCl_2 . Cl_2$ u. s. w. constituirt. In ihrem Verhalten sollten die molecularen Additionen dadurch von den atomistischen verschieden sein, dass sie im Dampfzustand nicht beständig sind. In der That zerfällt PCl_5 bei höherer Temperatur in PCl_3 und Cl_2, $SbCl_5$ in $SbCl_3$ und Cl_2 und auch die höheren Chloride des Schwefels und Selens gehen nicht unzersetzt in den Dampfzustand über.

Danach war also die Werthigkeit eines Elements durch die Anzahl einwerthiger Atome, z. B. Wasserstoff oder Chlor, welche sich mit einem Atom des betreffenden Elements zu einer im Dampfzustande beständigen Verbindung zu vereinigen vermag, bedingt.

Es hat sich aber herausgestellt, dass die Sache so einfach doch nicht ist. Die Molecularformel des Kohlenoxyds ist seiner Dampfdichte nach CO, die des Stickoxyds NO. Demzufolge müssten der Kohlenstoff und der Stickstoff auch zweiwerthig sein. Nach neueren Dampfdichtebestimmungen ist ferner die Dichte des Phosphorpentachlorids eine der Formel PCl_5 entsprechende und Thorpe hat für das von ihm entdeckte Phosphorpentafluorid PFl_5 sicher nachgewiesen, dass es im Dampfzustande beständig ist. Danach ist also der Phosphor auch fünfwerthig. Von dem Vanadin ferner, das in allen seinen Verbindungen dreiwerthig oder fünfwerthig angenommen werden muss, hat Roscoe ein Chlorid $VdCl_4$ dargestellt, welches die der Formel entsprechende Dampfdichte besitzt und von dem Molybdän, welches eine Sauerstoffverbindung MoO_3 bildet, also zwei- oder sechswerthig angenommen werden muss, existirt ein im Dampfzustande beständiges Chlorid $MoCl_5$. Das Chlorblei, $PbCl_2$, hat eine dieser Formel entsprechende Dampfdichte (Victor Meyer), das Blei ist also darin zweiwerthig, während aus dem ebenfalls im Dampfzustande beständigen Bleimethyl, $Pb(CH_3)_4$, die Vierwerthigkeit des Bleies folgt.

Danach ist die Werthigkeit eines Elements, auch wenn man nur die im Dampfzustande beständigen Verbindungen in Betracht zieht, wenigstens scheinbar keine constante, sondern eine mit verschiedenen Verbindungen wechselnde Grösse.

In der That wurde auch Kekulé's Theorie der constanten Werthigkeit sehr bald, namentlich von französischen Chemikern, wie Wurtz, Naquet, eine Theorie entgegengesetzt, nach welcher die Werthigkeit veränderlich ist. Diese Theorie wurde von vielen Chemikern angenommen und besonders von Blomstrand, Buttlerow, Geuther ausgebildet.

Nach der scharfen Unterscheidung Laurent's zwischen Molecül, Atom und Aequivalent lag die Frage nahe, ob die Atome einander äqui-

valent seien. Bei der Untersuchung der Verbindungen nach dieser Richtung stellte sich bald heraus, dass ein Atom in verschiedenen Verbindungen verschiedene Aequivalente besitzen könne. So verbindet sich der Phosphor, wie wir gesehen, mit 5 und mit 3 Aequivalenten Chlor, der Stickstoff mit 3 Aeq. Wasserstoff zu Ammoniak, mit 4 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Chlor, also zusammen mit 5 Aequivalenten, zu Salmiak. Es war also nur ein Ausdruck der Thatsachen, wenn nach dieser Theorie Phosphor und Stickstoff als drei- und fünfwerthig bezeichnet wurden. Der chemische Werth ist hier nur der jeweilige Substitutionswerth der Elemente und ein Element hat so viele Werthigkeiten als es mit Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff verschiedene Verbindungen bildet. Der chemische Werth des Schwefels ergibt sich z. B. danach aus dem Schwefelwasserstoff zu 2, aus dem Schwefeldioxyd zu 4 und aus dem Schwefeltrioxyd zu 6.

Wenn diese Auffassung sich als einfacher Ausdruck der Thatsachen bezeichnet, so hat sie völlig recht. Aber einen Anspruch auf die Erklärung derselben kann sie nicht wohl machen. Sie sagt eben nichts weiter aus, als das Gesetz der multiplen Proportionen, dass nämlich die Elemente sich in verschiedenen Verhältnissen zu vereinigen vermögen.

Auf welche Weise ist es nun möglich, eine constante Werthigkeit aufrecht zu halten. Wir haben gesehen, dass Kekulé für viele Elemente eine niedrigere Werthigkeit annahm, als scheinbar ihren Verbindungen entsprach und diese höheren Verbindungen aus der niedrigeren Werthigkeit zu erklären suchte.

Es bleibt noch der umgekehrte Weg übrig, eine constante Maxivalenz der Atome anzunehmen und daraus die niedrigeren Werthigkeiten zu erklären.

Es wäre zunächst möglich, dass die Veränderung des chemischen Werthes auf einer Veränderung der Atome selbst beruhe. Es ist durchaus nicht unwahrscheinlich, dass das, was wir jetzt als Atom bezeichnen, eine nicht unveränderliche Grösse ist, sondern aus Gruppen noch einfacherer, vielleicht in ihrer Qualität bei allen Elementen gleicher Theilchen besteht. Es könnte dann durch eine Veränderung der Lage dieser Theilchen auch eine Veränderung des chemischen Werthes hervorgebracht werden, ebenso wie die Gruppe C_2H_4 eine gesättigte $\left(\begin{array}{c}CH_2\\ \parallel\\ CH_2\end{array}\right)$ oder eine zweiwerthige Gruppe $\left(\begin{array}{c}CH_2-\\ |\\ CH_2-\end{array}\right)$ ist, je nach der Bindung der Kohlenstoffatome. Da sich jedoch die Atome, soweit unsere Forschung reicht, bisher stets constant und unveränderlich gezeigt haben, so ist diese Annahme vorläufig nicht zweckwässig und so lange, bis für dieselbe zwingende Gründe vorliegen, zu verwerfen. Es bleibt daher nur übrig, die scheinbar wechselnde Valenz aus den äusseren Umständen, unter welchen diese zur Geltung kommt, zu erklären [1]).

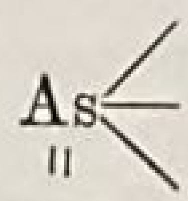
Der chemische Werth der Elemente ist durch die Anzahl einwerthiger Atome bestimmt, welche sich mit dem betreffenden Element zu ver-

[1]) Bezüglich der geschichtlichen Entwickelung dieser Ansicht vgl. E. Erlenmeyer, Zeitschr. f. Chem. 1864, 628; A. Michaelis, Ann. Chem. Pharm. **164**, 10; **170**, 31. Auch Lothar Meyer hat sich in der dritten Auflage seiner modernen Theorien der Chemie dieser Auffassung angeschlossen.

binden vermögen. Es ist dann von dieser Anzahl die Kraft sehr wohl zu unterscheiden, mit der diese einzelnen Atome festgehalten werden. Die Zahl der einzelnen Verwandtschaftseinheiten, oder, um es bildlich auszudrücken, die Zahl der Plätze, an welchen Atome hinzutreten können, ist die Werthigkeit, die Summe der Intensitäten dieser einzelnen Verwandtschaftseinheiten die Affinität eines Elementes.

Wenn nun auch die Anzahl der Verwandtschaftseinheiten eines jeden Atoms eine unveränderliche sein kann, so muss jedenfalls die Intensität derselben davon abhängen, mit welchen Atomen sich das fragliche mehrwerthige Element vereinigt. Denn die Kraft, mit welcher zwei Körper auf einander wirken, hängt ja nicht von einem derselben allein, sondern von beiden ab und ist je nach der Natur oder der Masse der Körper verschieden.

Es ist ferner eine Thatsache, dass die Intensitäten der Verwandtschaftseinheiten eines Elementes abhängig davon sind, welche Atome oder Radicale bereits zu dem betreffenden Element hinzugetreten sind. Das Arsenchlorür $AsCl_3$ vermag sich z. B. nicht mit mehr Chlor zu verbinden. Substituiren wir aber einem Atom Chlor das Radical Methyl CH_3, so vereinigt sich nun $AsCl_2 . CH_3$ mit 2 At. Chlor zu Arsenmonomethyltetrachlorid $AsCl_2CH_3 . Cl_2$, einer allerdings nur bei niedriger Temperatur beständigen Verbindung. Führt man aber an die Stelle von 2 At. Chlor zweimal die Gruppe Methyl, so bildet das Dimethylarsenchlorür $AsCl(CH_3)_2$ mit 2 At. Chlor eine sehr beständige Verbindung $As(CH_3)_2Cl_3$. Wir sehen hier sehr deutlich, in welcher Weise man aus der Pentavalenz des Arsens die scheinbare Trivalenz erklären kann. Das Arsen hat fünf Verwandtschaftseinheiten, wir wollen sie graphisch mit



bezeichnen. Treten zu dreien derselben Chloratome, so vermögen die beiden übrigen Verwandtschaftseinheiten kein Chlor mehr aufzunehmen. Es muss nämlich offenbar, wenn ein Element sich mit einem anderen verbinden soll, die Kraft überwunden werden, mit welcher die einzelnen Atome im Molecül zusammengehalten sind. Damit also zu $\underset{\shortparallel}{As}Cl_3$ Chlor hinzutritt, ist es nöthig, dass die beiden noch nicht gesättigten Verwandtschaftseinheiten das Molecül Chlor Cl_2 (Cl — Cl) trennen. Dazu sind sie aber zu schwach und so erscheint eben das Arsen im Arsenchlorür trivalent, während durch die veränderte Intensität der beiden übrigen Verwandtschaftseinheiten beim Eintritt von Methyl an die Stelle von Chlor die Pentavalenz hervortritt.

Bei den Verbindungen des Sauerstoffs mit Arsen sind natürlich die Verhältnisse anders, da ja jetzt die Intensitäten des Arsens gegenüber Sauerstoff und nicht gegenüber Chlor in Frage kommen. Hier haben wir zuerst die Verbindung

$$O{=}\underset{\shortparallel}{As}{-}O{-}\underset{\shortparallel}{As}{=}O\ ^{1)},$$

[1]) Nach den neuesten Untersuchungen von V. Meyer ist die Moleculargrösse dieser Verbindung auch bei sehr hohen Temperaturen $= As_4O_6$. Es hat dies aber auf die Richtigkeit der nachfolgenden Entwickelungen keinen Einfluss.

welche aber durch weitere Oxydation in

$$\begin{array}{c}O{=}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{As}}{-}O{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{As}}{=}O\end{array}$$

übergeht.

Ganz ähnliche Verhältnisse treten auch beim Phosphor hervor. Es gibt zwei Verbindungen des Phosphors mit Chlor, PCl_3 und PCl_5. Die im Phosphorchlorür noch nicht befriedigten schwächeren Verwandtschaftseinheiten vermögen das Chlormolecül noch zu trennen. Anders dagegen verhalten sich dieselben gegen Sauerstoff und sauerstoffhaltige Körper. Es gibt eine Verbindung PCl_3O, Phosphoroxychlorid. Das Sauerstoffmolecül O_2, d. h. der freie Sauerstoff, ist ziemlich beständig, Phosphorchlorür vermag dasselbe nicht zu spalten und wird daher kaum von demselben oxydirt. Im Ozon dagegen sind die Sauerstoffatome viel loser gebunden und es entsteht deshalb durch dieses aus Phosphorchlorür sehr leicht Phosphoroxychlorid:

$$PCl_3 + O_3 = PCl_3O + O_2.$$

Das Gleiche ist bei der Einwirkung von Schwefeltrioxyd der Fall. In diesem ist ein Atom sehr lose gebunden und dies wird daher sehr leicht und unter bedeutender Wärmeentwickelung an Phosphorchlorür abgegeben:

$$PCl_3 + SO_3 = PCl_3O + SO_2$$

Man ersieht hier sehr deutlich, wie unter veränderten Umständen die scheinbar nicht vorhandenen Verwandtschaftseinheiten kräftig hervortreten.

Das Molybdän und das Wolfram bilden mit Sauerstoff und Chlor folgende Verbindungen:

	$MoCl_2$			WCl_2	
Mo_2O_3	$MoCl_3$				
MoO_2	$MoCl_4$		WO_2	WCl_4	
	$MoCl_5$			WCl_5	
MoO_3		$\begin{cases}MoOCl_4\\MoO_2Cl_2\end{cases}$	WO_3	WCl_6	$\begin{cases}WOCl_4\\WO_2Cl_2.\end{cases}$

Danach sind beide Elemente sechswerthig. Aber beim Molybdän treten dem Chlor gegenüber nur fünf Valenzen hervor, während beim Wolfram ausser der entsprechenden Verbindung WCl_5 die beim Molybdän fehlende vorhanden ist. Man sieht hier aufs deutlichste, dass die Nichtexistenz von $MoCl_6$ nur darauf beruht, dass, wenn mit einem Atom Molybdän 5 Atome Chlor verbunden sind, die Intensität der sechsten Verwandtschaftseinheit zu schwach ist, um noch Chlor zu binden, resp. das Chlormolecül zu trennen.

Das Kohlenoxyd ist ebenfalls eine ungesättigte Verbindung: $\underset{II}{C}O$, dasselbe wird durch Chromsäure in CO_2 übergeführt, aber sonderbarerweise nicht durch Ozon. Die ungesättigten Affinitäten im Stickoxyd $\underset{III}{N}O$ äussern sich dadurch, dass es sehr begierig Sauerstoff schon aus der Luft aufnimmt und sich ausserordentlich leicht mit Brom verbindet.

Die Intensität der freien Verwandtschaftseinheiten wird natürlich auch von der Temperatur abhängig sein. Die ungesättigten Chloride WCl_2, WCl_4, WCl_5 existiren bei Gegenwart von Chlor nur bei einer bestimmten

Temperatur; wird diese nach der oberen oder unteren Grenze überschritten, so gibt es nur eine Chlor-Wolframverbindung, WCl_6. Dasselbe ist auch bei den Sauerstoffverbindungen der Fall. Beim Rösten gehen alle Wolfram- oder Molybdänoxyde in die höchste Oxydationsstufe, in Molybdäntrioxyd oder Wolframtrioxyd über. Man hat früher eine vergleichende Affinitätslehre der Elemente aufzustellen gesucht. Eine solche würde jetzt ganz andere Aufgaben haben als ehemals. Es handelt sich jetzt nicht mehr um die Gesammtaffinität der einzelnen Atome zu einander, sondern um die Affinität jeder einzelnen Verwandtschaftseinheit, und zwar auch in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.

Wir haben durch diese Auseinandersetzungen nur zeigen wollen, dass die Werthigkeit, die ein Element hat, durch verschiedene Umstände verhindert werden kann, völlig zur Erscheinung zu kommen, so dass also verschiedene Verbindungen eines Atoms mit einwerthigen Elementen einer constanten Maxivalenz nicht widersprechen.

In diesem Sinne ist in dem vorliegenden Buch die Werthigkeit stets aufgefasst. Wenn also im Folgenden von verschiedenen Werthigkeiten eines Elementes die Rede ist, so sollen dies nur verschiedene Stufen der constanten Maxivalenz sein. Wie gross die Maxivalenz eines Elementes ist, kann natürlich nur aus der Erfahrung abgeleitet werden. Für den Phosphor scheint sie = 5, für Schwefel = 6 zu sein, es ist aber durchaus nicht unmöglich, dass Verbindungen entdeckt werden, denen zufolge sie grösser angenommen werden muss.

Die Verbindungen PCl_5, $SbCl_5$, $SeCl_4$ u. s. w. sind also nicht mehr, wie Kekulé annahm, moleculare, sondern wirklich atomistische Verbindungen. Manche Chemiker haben den Begriff moleculare Additionen überhaupt nicht anerkennen wollen; jedoch mit Unrecht. Solche Verbindungen sind theoretisch durchaus nicht unmöglich und die wirkliche Annahme derselben nothwendig. Die meisten Verbindungen mit Krystallwasser, z. B. $BaCl_2 + 2H_2O$, $CuSO_4 + 5H_2O$, $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$ u. s. w. müssen wir als solche bezeichnen. Wenigstens würde sich wohl so bald kein Chemiker finden, der auch diese durchgehends aus den Atomkräften ableiten wollte, wenn auch für einige Salze der Versuch gemacht worden ist (Mendelejeff). Ebenso sind wahrscheinlich Verbindungen wie (PCl_5, JCl_3), ($SnCl_4$, $2SCl_4$) u. a. Molecularadditionen. A. Naumann[1]) hat durch theoretische Auseinandersetzungen gezeigt, dass Molecülverbindungen sogar im Dampfzustande beständig sein können.

Wir geben im Folgenden eine Uebersicht über die jetzt wahrscheinlichsten Werthigkeiten der Elemente:

Element	Werthigkeit	Element	Werthigkeit
Aluminium	4 [2])	Arsen	3 5
Antimon	3 5	Baryum	2

[1]) Ueber Molecülverbindungen nach festen Verhältnissen, Heidelberg 1872.

[2]) Aluminiumchlorid ist dann $\begin{array}{c} Al \equiv Cl_3 \\ | \\ Al \equiv Cl_3 \end{array}$ constituirt. Diese Moleculargrösse ist auch bei hohen Temperaturen nach V. Meyer die richtige. Aus der organischen Verbindung $Al(CH_3)_3$ würde dagegen die Trivalenz des Aluminiums folgen.

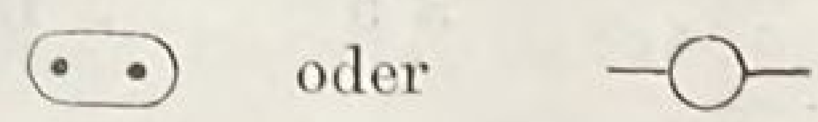
Element	Werthigkeit	Element	Werthigkeit
Beryllium	2 oder 3	Niob	5
Blei	2 4	Osmium	2 4 6 8
Bor	3 5 (?) [1])	Palladium	2 4 6
Brom	1 3 5 7	Phosphor	3 5
Cadmium	2	Platin	2 4 6
Cäsium	1	Quecksilber	2
Calcium	2	Rhodium	2 4 6
Cer	4 [2])	Ruthenium	2 4 6 8
Chlor	1 3 5 7	Rubidium	1
Chrom	4 6	Sauerstoff	2
Didym	4 [2])	Schwefel	2 4 6
Eisen	2 4 6	Selen	2 4 6
Erbium	?	Silber	1
Fluor	1	Silicium	4
Gallium	4 [2])	Stickstoff	3 5
Gold	1 3	Strontium	2
Indium	3	Tantal	5
Iridium	2 4 6	Tellur	2 4 6
Jod	1 3 5 7	Thallium	1 3
Kalium	1	Thorium	4
Kobalt	2 4	Titan	4
Kohlenstoff	2 4	Uran	4 6
Kupfer	2	Vanadin	3 5
Lanthan	4 [2])	Wasserstoff	1
Lithium	1	Wismuth	3 5
Magnesium	2	Wolfram	6
Mangan	2 4 6 7	Yttrium	4 [2])
Molybdän	6	Zink	2
Natrium	1	Zinn	4
Nickel	2 4	Zirkonium	4

Um die Ableitung der Verbindungen aus der Valenz der Elemente zu verdeutlichen, werden häufig die Formeln graphisch dargestellt. Obgleich solche graphische Formeln auf wissenschaftlichen Werth keinen Anspruch machen können und Anfänger leicht verleiten, hinter denselben mehr als ein blosses Bild zu suchen, glauben wir doch, dass dieselben zur Einführung in die Chemie und zur Verdeutlichung der Valenztheorie von Nutzen sind. Die Valenzen der Elementaratome werden gewöhnlich in folgender Weise versinnlicht:

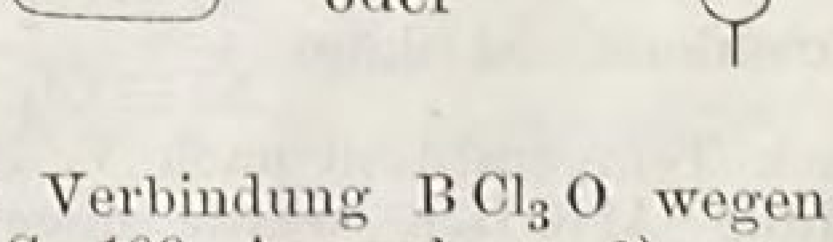
$\overset{\text{I}}{\text{H}}$, $\overset{\text{I}}{\text{Cl}}$, $\overset{\text{I}}{\text{Br}}$ etc.



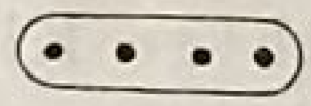
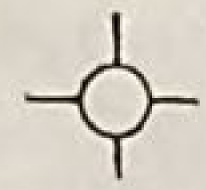
$\overset{\text{II}}{\text{O}}$, $\overset{\text{II}}{\text{S}}$, $\overset{\text{II}}{\text{Se}}$

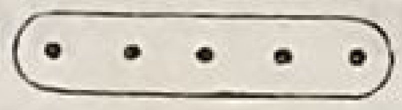
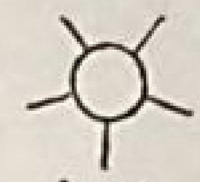


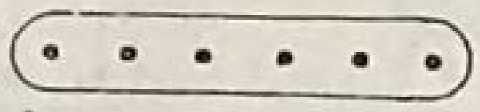
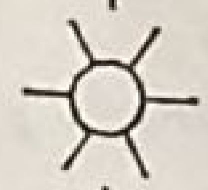
$\overset{\text{III}}{\text{N}}$, $\overset{\text{III}}{\text{P}}$, $\overset{\text{III}}{\text{As}}$

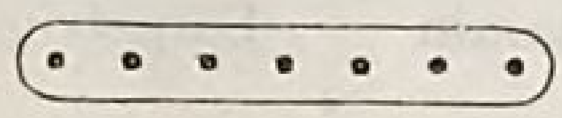
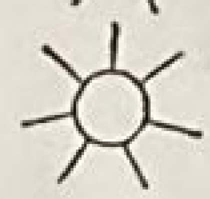


[1]) Die Fünfwerthigkeit ist der Verbindung BCl_3O wegen wahrscheinlich (J. pr. Chem. **18**, 399). — [2]) Vergl. S. *109*, Anmerkung 2).

IV IV IV
C, Si, Sn  oder 

V V V
N, P, As  oder 

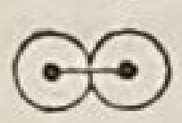
VI VI VI
S, Mo, Cr  oder 

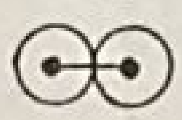
VII VII VII
Cl, Br, J  oder 

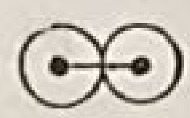
Wir heben dabei aber ausdrücklich hervor, dass durch diese Zeichen nicht etwa die Form der Atome, die relative Grösse derselben oder ihre Stellung im Raum ausgedrückt werden soll, sondern dass die Zeichen nur eine Verdeutlichung der Verwandschaftseinheiten und der Bindung der Elemente sein sollen [1]).

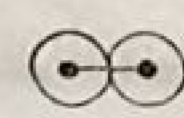
Die Ableitung der Verbindungen aus den Valenzen der Elementaratome lässt sich dann in folgender Weise ausführen:

Einwerthige Elemente.

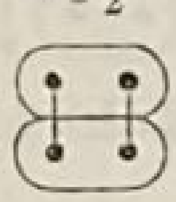
Cl_2

Chlor

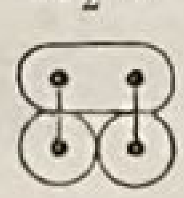
H_2

Wasserstoff

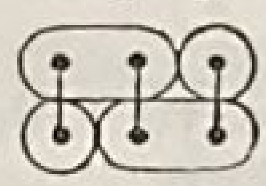
HCl

Salzsäure

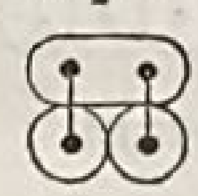
HBr

Bromwasserstoffsäure

Zweiwerthige Elemente.

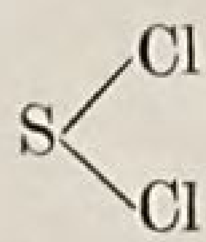
O_2

Sauerstoff

H_2O

Wasser

H_2O_2

Wasserstoffsuperoxyd

Cl_2O

Chlordioxyd

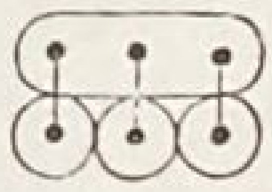
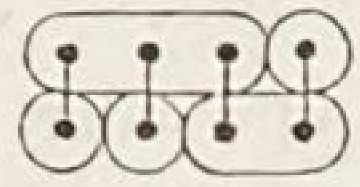
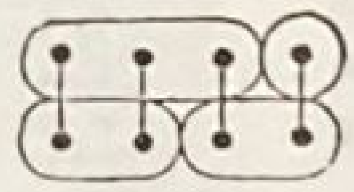
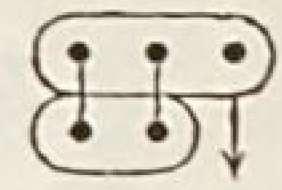

Schwefelwasserstoff

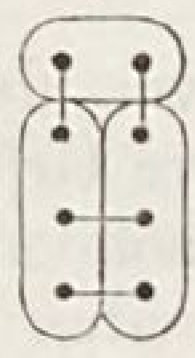
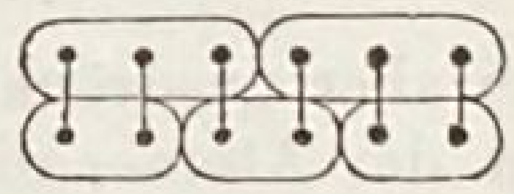

Zweifach-Chlorschwefel

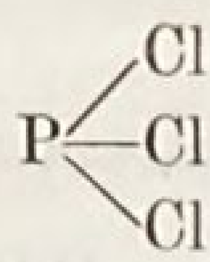
Cl—S—S—Cl
Einfach-Chlorschwefel

[1]) Nach den oben angegebenen Entwickelungen sollte den Elementen eigentlich nur ein graphisches Zeichen, welches die Maxivalenz ausdrückt, gegeben werden. Da aber dann die Formeln sehr weitläufig und schwerfällig würden, ist es einfacher, den Elementen so viele graphische Zeichen zu geben, als sie Stufen von Verwandtschaftseinheiten besitzen. Der Schwefel z. B. erscheint in einer ganzen Reihe von Verbindungen zweiwerthig, in einer anderen vierwerthig und in einer dritten sechswerthig, man gibt ihm deshalb drei Zeichen. Der Kohlenstoff dagegen ist nur in sehr wenigen Verbindungen zweiwerthig, in allen anderen vierwerthig. Man kann deshalb mit einem Zeichen auskommen. Ebenso bezeichnet man den Stickstoff nicht auch als zweiwerthig, obgleich er die Verbindung N O bildet, denn diese Verbindung ist die einzige, in welcher er zweiwerthig erscheint.

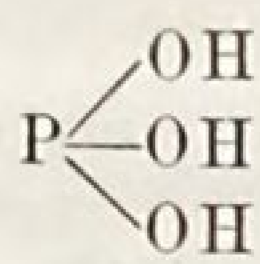
Dreiwerthige Elemente.

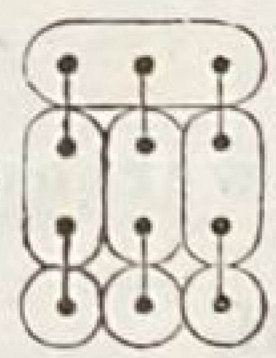
NH_3	$NH_2 . OH$	$NO . OH$	NO[1]
			
Ammoniak	Hydroxylamin	Salpetrige Säure	Stickoxyd

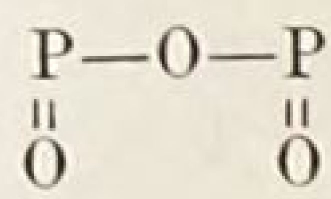
N_2O	N_2O_3
	
Stickoxydul	Stickstofftrioxyd Salpetrigsäureanhydrid



Phosphorchlorür

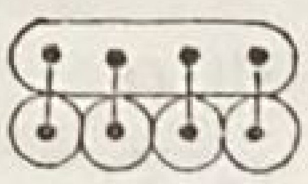
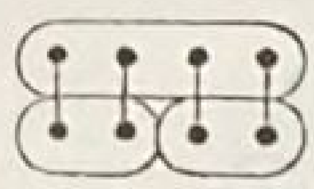
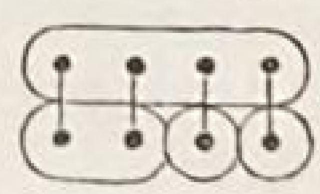
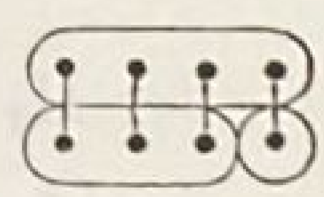
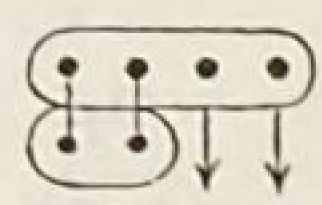


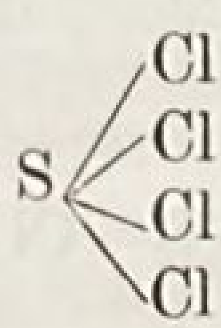
oder

Phosphorige Säure



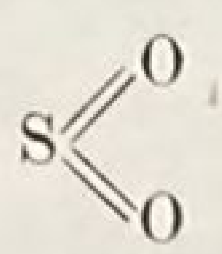
Phorphortrioxyd
Phosphorigsäureanhydrid

Vierwerthige Elemente.

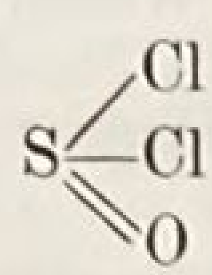
CH_4	CO_2	$COCl_2$	CNH	CO
				
Methan	Kohlendioxyd Kohlensäure	Chlorkohlenoxyd Phosgen	Blausäure	Kohlenoxyd



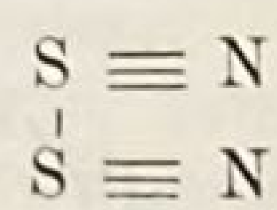
Vierfach-Chlorschwefel



Schwefeldioxyd (Schweflige Säure)

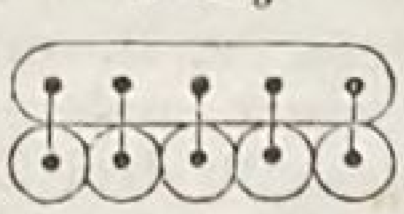
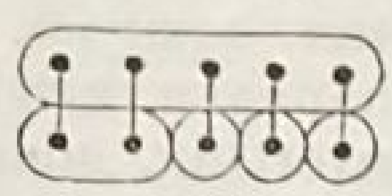
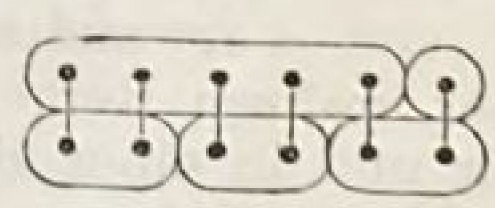


Thionylchlorür



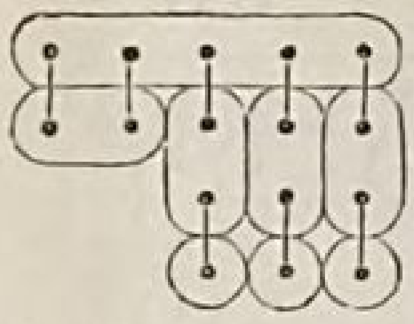
Schwefelstickstoff

Fünfwerthige Elemente.

PCl_5	$POCl_3$	$PO_2 . OH$
		
Fünffach-Chlorphosphor	Phosphoroxychlorid	Metaphosphorsäure

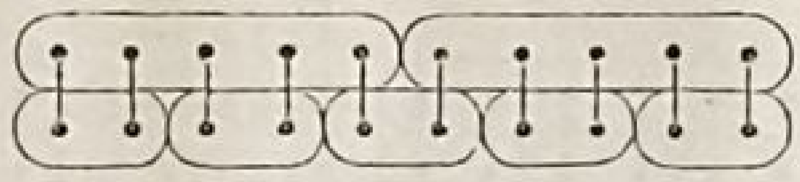
[1]) Der Pfeil soll bedeuten, dass von den drei Verwandtschaftseinheiten, welche im Ammoniak hervortreten, im Stickoxyd eine nicht ausgeglichen ist.

$PO \, . \, (OH)_3$



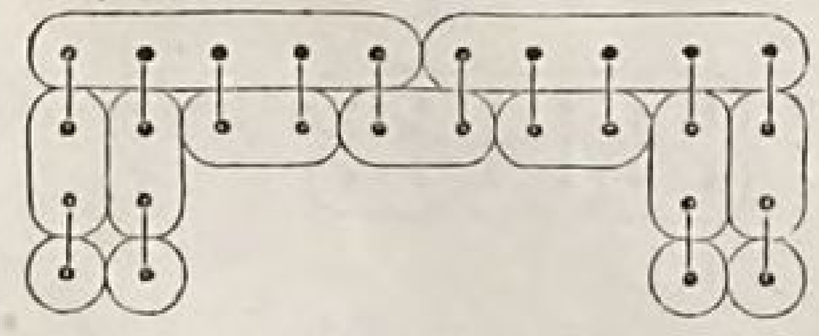
Orthophosphorsäure
(Gewöhnliche
Phosphorsäure)

P_2O_5

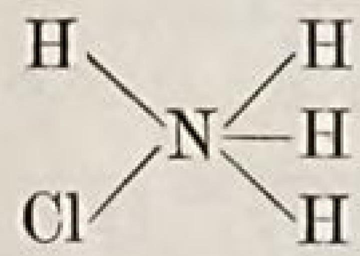


Phosphorpentoxyd
Phosphorsäure-
anhydrid

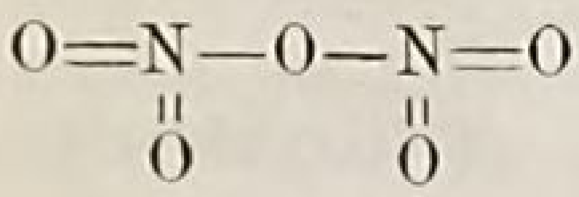
$P_2O_3(OH)_4$



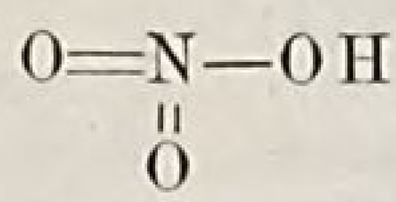
Pyrophosphorsäure



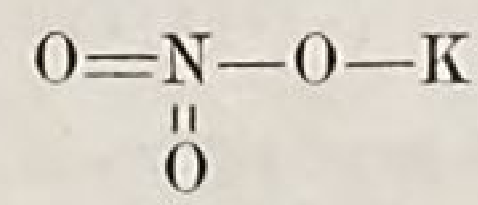
Chlorammonium



Salpetersäure-
anhydrid

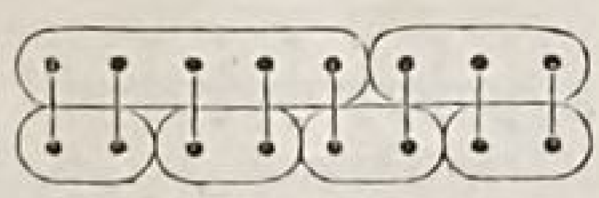


Salpetersäure

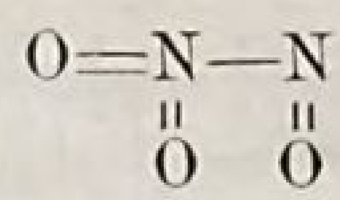


Salpetersaures Kalium
Salpeter

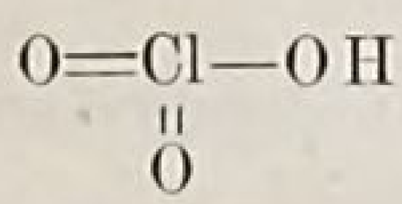
N_2O_4 [1])



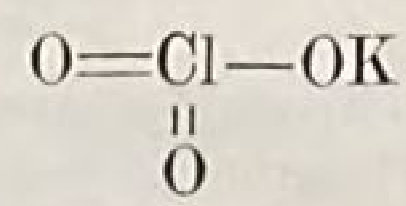
oder



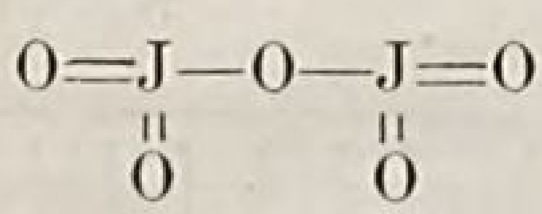
Untersalpetersäure
Salpeter-Salpetrigsäureanhydrid



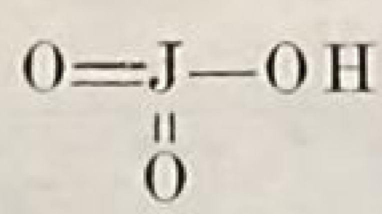
Chlorsäure



Chlorsaures Kalium



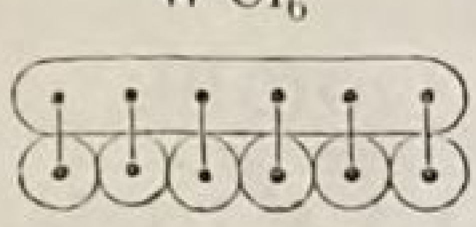
Jodsäureanhydrid



Jodsäure

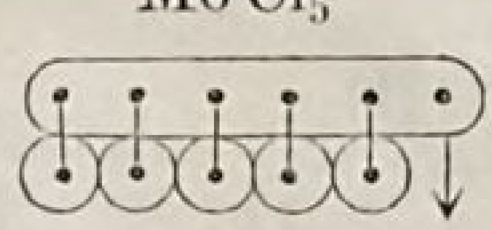
Sechswerthige Elemente.

WCl_6



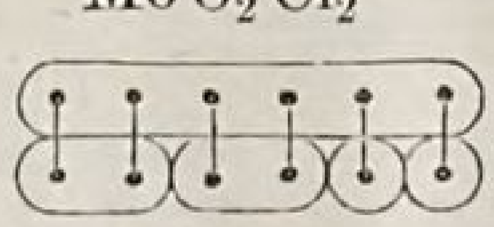
Wolfram-
hexachlorid

$MoCl_5$



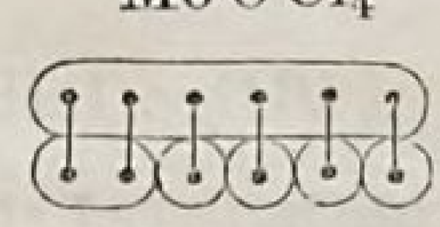
Molybdän-
pentachlorid

MoO_2Cl_2



Molybdän-
oxydichlorid

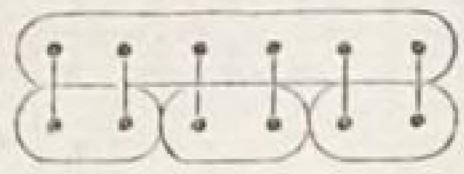
$MoOCl_4$



Molybdän-
oxytetrachlorid

[1]) In flüssigem Zustande.

WO_3



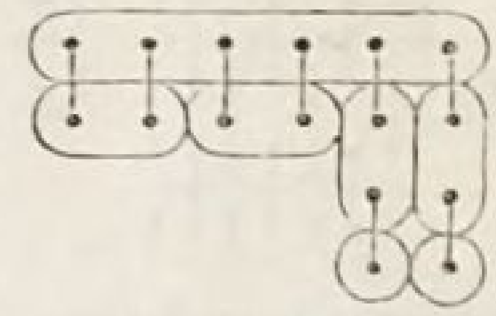
Wolframsäureanhydrid

SO_3



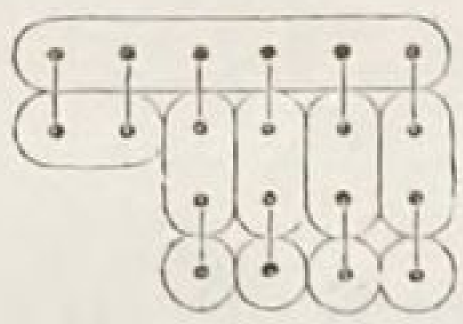
Schwefeltrioxyd
(Schwefelsäureanhydrid)

$SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$



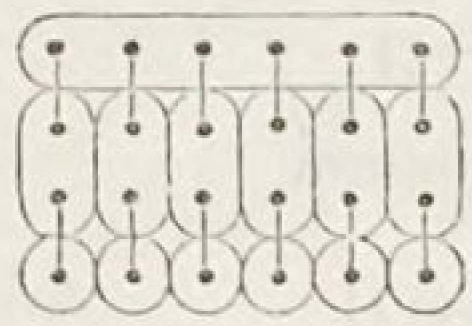
Schwefelsäuremonohydrat

$SO(OH)_4$



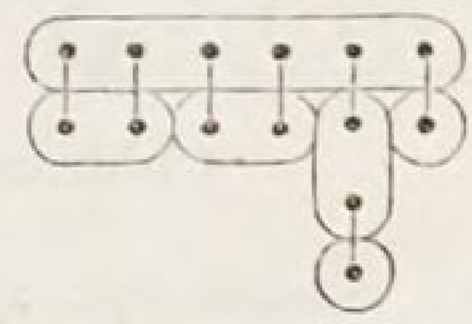
Schwefelsäure-
dihydrat

$S(OH)_6$



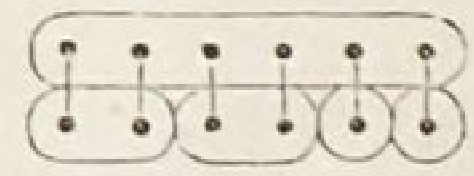
Schwefelsäure-
trihydrat

$SO_2\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$



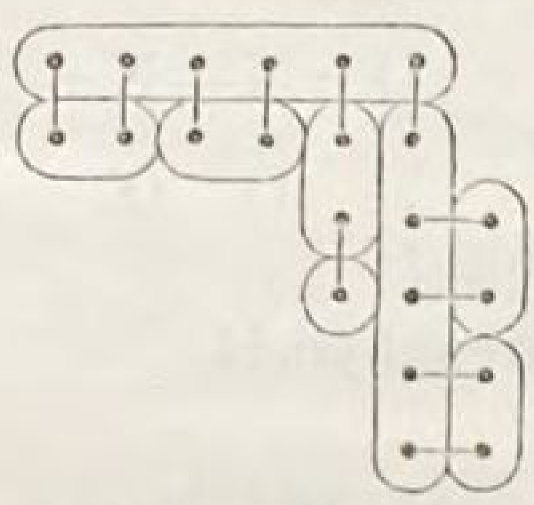
Schwefelsäure-
hydroxylchlorid

$SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$



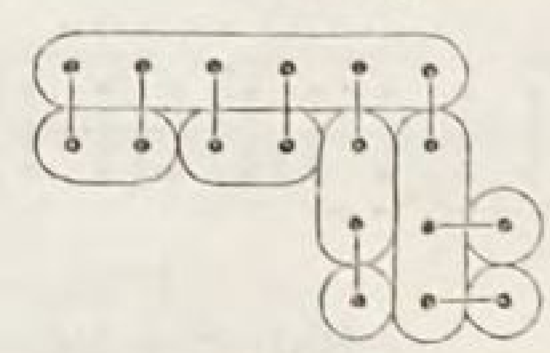
Sulfurylchlorid

$SO_2\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}$



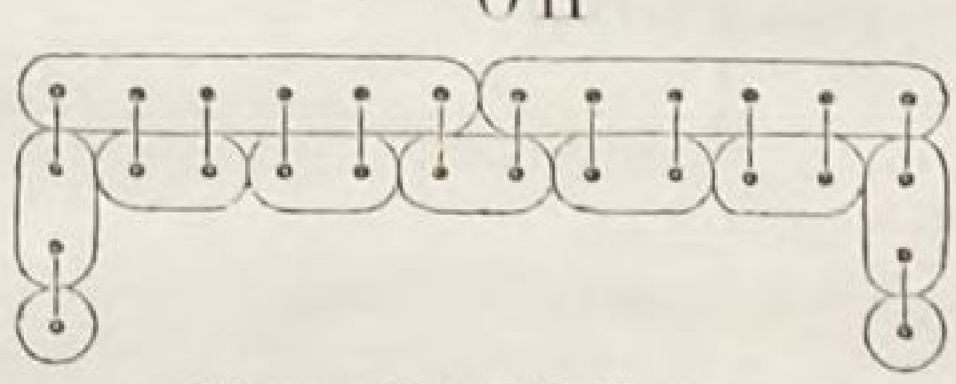
Nitrosulfosäure
(Bleikammerkrystalle)

$SO_2\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$



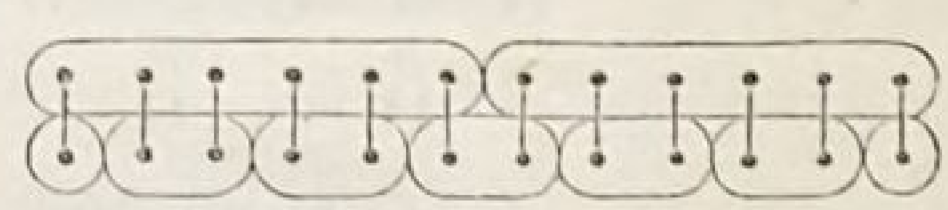
Amidosulfosäure

$S_2O_5\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$



Pyroschwefelsäure

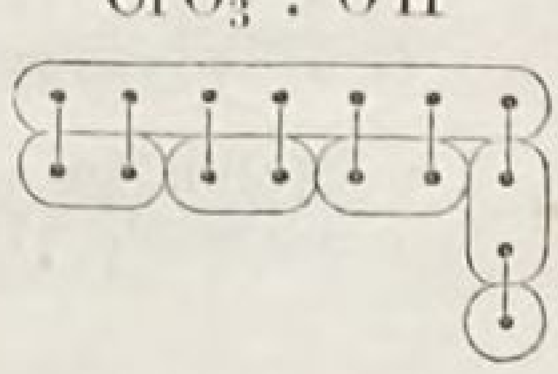
$S_2O_5Cl_2$



Pyroschwefelsäurechlorid

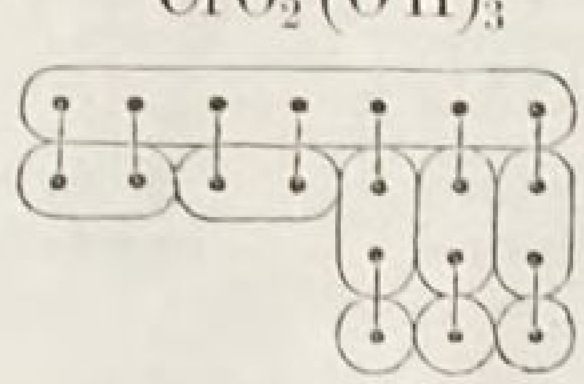
Siebenwerthige Elemente.

$ClO_3 . OH$



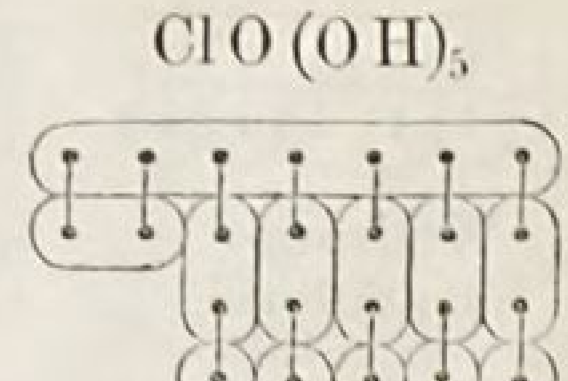
Ueberchlorsäure

$ClO_2(OH)_3$

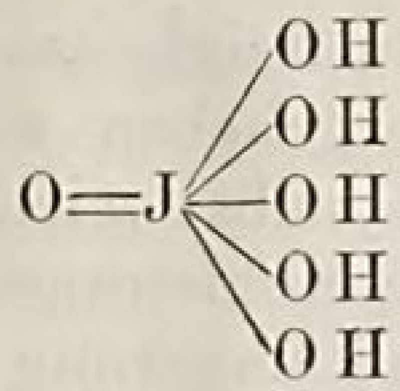


Ueberchlorsäure-
monohydrat

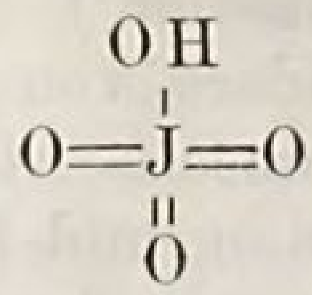
$ClO(OH)_5$



Ueberchlorsäuredihydrat



Ueberjodsäure



Normale Ueberjodsäure

Die Systematik der anorganischen Chemie.

Zu einer rationellen Eintheilung der anorganischen Chemie ist zweierlei erforderlich; erstens ein System der Elemente, und zweitens ein System der Verbindungen derselben unter einander. Das erstere aufzustellen ist bei weitem schwieriger als das zweite. Wie wir schon früher gesehen, theilt man die Elemente zunächst in Nichtmetalle und Metalle. Beide Gruppen werden dann weiter nach den Werthigkeiten der Elemente und nach chemischen Analogien geordnet. Auf diese Weise erhält man eine Anordnung der Elemente wie sie Seite 7 angegeben ist. Es ist aber schon früher hervorgehoben, dass die Unterscheidung zwischen Nichtmetallen und Metallen keine strenge ist; dass viele Chemiker Elemente zu den Metallen rechnen, die andere als den Nichtmetallen angehörend betrachten und umgekehrt. Die weitere Gruppirung der Nichtmetalle ist verhältnissmässig einfach und die meisten Chemiker sind darüber einerlei Ansicht. Die Gruppirung der Metalle, bei denen sehr viele den gleichen chemischen Werth haben, ist dagegen fast in jedem Lehrbuch eine andere. Sie erfolgt nach chemischen Analogien, und je nach dem hier die eine oder andere Eigenschaft in den Vordergrund tritt, ist die Anordnung eine andere.

Nur ein Princip ist in der neueren Zeit angegeben, welches eine consequente Eintheilung aller Elemente ermöglicht. Es ist dies das von Mendelejeff und Lothar Meyer ausgebildete System der Abhängigkeit der Elemente von ihrem Atomgewicht [1]).

Die Grundlage dieses Systems bildet die Wahrnehmung, dass Eigenschaften und Verhalten der Elemente durch die Grösse ihrer Atomgewichte bestimmt werden. Schon seit langer Zeit hatten viele Chemiker darauf aufmerksam gemacht, dass in den Zahlenwerthen der Atomgewichte verwandter Elemente sich gewisse Regelmässigkeiten zeigen. Manche einander ähnliche Elemente haben nahezu gleiches Atomgewicht, wie Kobalt und Nickel, bei anderen ist das Atomgewicht eines Elementes das arithmetische Mittel zweier anderen, denselben sehr ähnlichen. Das Atomgewicht des Broms = 80 ist z. B. beinahe das arithmetische Mittel der Atomgewichte von Chlor und Jod, indem $\frac{35\cdot5 + 127}{2} = 81\cdot25$ und ebenso das Atomgewicht des Selens die Hälfte von dem des Schwefels und Tellurs:

$$\frac{32 + 128}{2} = 80$$

1) Ich folge hier der Darstellung von Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie, 3. Auflage.

(Döbereiner's Triaden [1]). Solche Regelmässigkeiten, welche von L. Gmelin und besonders von Dumas hervorgehoben wurden, führten zu der Ansicht, dass unsere Atome vielleicht selbst wieder Vereinigungen höherer Ordnung seien, und ähnlich wie die Kohlenwasserstoffe der organischen Chemie sich nur durch die Zahl und Lagerung weniger Uratome unterschieden. Bei den analogen organischen Verbindungen beobachtet man nämlich eine ganz bestimmte Gesetzmässigkeit in der Zusammensetzung der auf einander folgenden Verbindungen:

Methylalkohol . .	$CH_4O = 32$	Aethylalkohol . .	$C_2H_6O = 46$
	Differenz $CH_2 = 14$		
Chlormethyl. . .	$CH_3Cl = 66{\cdot}5$	Chloräthyl . . .	$C_2H_5Cl = 80{\cdot}5$
	Differenz $CH_2 = 14$		
Methyl.	$CH_3 = 15$	Aethyl	$C_2H_5 = 29$
	Differenz $CH_2 = 14$		
	Propylalkohol . . $C_3H_8O = 60$		
	Chlorpropyl . . $C_3H_7Cl = 94{\cdot}5$		
	Propyl $C_3H_7 = 44$.		

Eine ähnliche Gesetzmässigkeit findet sich aber auch bei den Atomgewichten gewisser Gruppen:

Lithiumhydroxyd .	$LiOH = 24$	Natriumhydroxyd .	$NaOH = 40$
	Differenz 16		
Chlorlithium . . .	$LiCl = 42{\cdot}5$	Chlornatrium . .	$NaCl = 58{\cdot}5$
	Differenz 16		
Lithium.	$Li = 7$	Natrium	$Na = 23$
	Differenz 16		
	Kaliumhydroxyd . $KOH = 56$		
	Chlorkalium . . . $KCl = 74{\cdot}5$		
	Kalium $K = 39$.		

Danach liegt es nahe zu vermuthen, dass diese Regelmässigkeiten einerlei Ursache haben möchten, die Atome also als zusammengesetzte Radicale zu betrachten seien.

So lange aber solche Regelmässigkeiten nur vereinzelte waren, blieb das ganze eine interessante Spielerei. Erst durch eine Zusammenfassung derselben in ein alle Atomgewichte umfassendes System wurden dieselben wissenschaftlich werthvoll. Der erste Versuch dazu ging von Lothar Meyer aus, dessen Ideen dann durch Mendeljeff weiter ausgebildet wurden und zuletzt von ihm selbst in einer 1871 erschienen ausführlichen Abhandlung [2]) und in der zweiten und dritten Auflage der modernen Theorie der Chemie zu einem einheitlichen Ganzen zusammengefasst wurden.

Nach diesem System sind die Eigenschaften der Elemente Functionen, und zwar periodische Functionen des Atomgewichtes. Ordnet man die Elemente nach der Grösse ihres Atomgewichtes, so wechseln, wenn man diese vom kleinsten zum grössten durchläuft, die Eigenschaften von Glied

1) Pogg. Ann. **15**, 301 (1829). — 2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **8**, 133.

zu Glied, kehren aber bei gewissen Differenzen im Werthe der Atomgewichte mehr oder weniger vollständig wieder. Das erste Glied der Reihe ist der Wasserstoff, für welches kein Analogon bekannt ist. Die wesentlichsten Eigenschaften des zweiten Gliedes, des Lithiums (Li = 7·01), finden sich aber nach einem Zuwachse des Atomgewichtes von etwa 16 Einheiten im neunten Gliede, dem Natrium (Na = 23), und ebenso abermals nach einem gleichen Zuwachse im fünfzehnten, dem Kalium (K = 39), wieder. Das vierte leichte Alkalimetall, das Rubidium (Rb = 85·2), weicht von diesem um rund 46 und das fünfte, das Cäsium, um 47 Einheiten ab. An jedes dieser Alkalimetalle schliesst sich in der Reihe des Atomgewichtes ein Metall einer alkalischen Erde, an das Lithium das Beryllium (Be = 9·3 [1]), an das Natrium das Magnesium (Mg = 23·94), an das Kalium das Calcium (Ca = 39·9), an das Rubidium das Strontium (Sr = 87·2) und endlich an das Cäsium das Baryum (Ba = 136·8),

H 1	*Li* 7·01	? *Be* 9·3	*Bo* 11·0	*C* 11·97	*N* 14·01	*O* 15·96	*F* 19·1			
	15·98	14·6	16·3	16	16·95	16·02	16·3			
	Na 22·99	*Mg* 23·94	*Al* 27·3	*Si* 28	*P* 30·96	*S* 31·98	*Cl* 35·37			
	16·05	15·96	16·7 ?	20	20·2	20·4	19·4			
	K 39·04	*Ca* 39·90	? 44 ?	*Ti* 48	*V* 51·2	*Cr* 52·4	*Mn* 54·8	*Fe* 55·9	*Co* 58·6	*Ni* 58·6
	24·3	25·0	24 ?	23 ?	23·7	26	25·0			
	Cu 63·3	*Zn* 64·9	? *Ga* 68 ?	? 71?	*As* 74·6	*Se* 79	*Br* 79·75			
	21·9	22·3	22 ?	19	19	18	19 ?			
	Rb 85·2	*Sr* 87·2	? *Y* 89·6	*Zr* 90	*Nb* 94	*Mo* 95·8	? 99 ?	*Ru* 103·5	*Rh* 104·1	*Pd* 106·2
	22·5	24·4	23·8	27·8	28	32 ?	28 ?			
	Ag 107·66	*Cd* 111·6	*In* 113·4	*Sn* 117·8	*Sb* 122	*Te* 128 ?	*J* 126·53			
	24·8	25·2	23·6	21		19 ?				
	Cs 132·5	*Ba* 136·8	*Ce* 137	*La* 139		*Di* 147				
	32 ?	32 ?	34	34 ?		34				
	? 165?	? 169 ?	? *Er* 170·6	? 173?	*Ta* 182	*W* 184	?	*Os* 198·6	*Ir* 192·7	*Pt* 196·7
	31 ?	31 ?	33·0	33 ?	28					
	Au 196·2	*Hg* 199·8	*Tl* 203·6	*Pb* 206·4	*Bi* 210					
				27·5						
				? *Th* 233·9		? *U* 240				

[1]) Vergl. jedoch Seite 79, Anmerkung 1).

deren Atomgewichte nahezu dieselben Differenzen zeigen. Ebenso folgen auf diese Metalle der alkalischen Erden wieder Elemente, die einander ähnlich sind und ähnliche Differenzen der Atomgewichte zeigen. Bricht man nun die Reihe an einander entsprechenden Punkten, d. h. bei Elementen ähnlicher Natur ab, so erhält man eine Anzahl kürzerer einander analog gebildeter Reihen, welche sich zu nachstehendem Netze (a. v. S.) zusammenstellen lassen, in dessen Horizontalreihen die Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte einander folgen, während die Verticalreihen aus Gliedern natürlicher Familien gebildet sind. Das erste Glied jeder Horitalreihe schliesst unmittelbar an das letzte der vorhergehenden an.


Durch die (etwas abwärts geneigten) Horizontalreihen dieser Tafel folgen sich die 58 Elemente, deren Atomgewichte bis jetzt fest bestimmt wurden und ausserdem, durch vorgesetzte Fragezeichen kenntlich gemacht, noch sechs Elemente mit vermuthungsweise angenommenen Atomgewichten, nach der Grösse dieser Atomgewichte geordnet, so dass das erste Glied jeder Horizontalen an das letzte der vorhergehenden sich unmittelbar anreiht.

Denkt man sich diese Tafel auf einem senkrecht stehenden Cylinder so aufgerollt, dass ihre rechte Seite die linke unmittelbar berührt, Ni also an Cu, Pd an Ag, Pt an Au sich anschliesst, so erhält man, wie leicht ersichtlich, eine spiralförmig angeordnete, nach der Grösse der Atomgewichte continuirlich fortlaufende Reihe aller Elemente.

Um die regelmässige Anordnung zu erhalten, mussten einige Lücken gelassen und einige Elemente, deren Atomgewichte nahe gleich gefunden wurden und meist nicht als sicher bestimmt gelten können, etwas umgestellt werden, das Tellur vor das Jod, das Osmium vor das Iridium und Platin und diese vor Gold.

Die in der Tafel über einander stehenden Elemente bilden eine natürliche Familie oder Gruppe, deren Glieder jedoch in sehr ungleichem Grade einander ähnlich sehen. Bei den meisten Gruppen findet man, dass je vier oder fünf Elemente unter einander näher verwandt sind als mit den drei übrigen, die unter sich wieder grosse Aehnlichkeit zeigen. Danach zerfällt jede Gruppe in eine grössere Haupt- und eine kleinere Nebengruppe:

Hauptgruppe	Li	Na		K		Rb		Cs	
Nebengruppe					Cu		Ag		Au
Hauptgruppe	Be	Mg		Ca		Sr		Ba	
Nebengruppe					Zn		Cd		Hg
Hauptgruppe	Bo	Al		—		Y		Ce	
Nebengruppe					Ga		Jn		Tl
Hauptgruppe	C	Si		Ti		Zr		La	
Nebengruppe							Sn		Pb
Hauptgruppe	N	P		As		Sb		Bi	
Nebengruppe			V		Nb		Ta		
Hauptgruppe	O	S		Se		Te			
Nebengruppe			Cr		Mo		W		
Hauptgruppe	F	Cl		Br		J			
Nebengruppe			Mn		(?Ru)		(?Os).		



„Aus Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie.“

Fast alle physikalischen und chemischen Eigenschaften derselben sind nun periodische Functionen von der Grösse des Atomgewichtes. Bei den physikalischen Eigenschaften ist dies mehr oder weniger nachgewiesen von dem specifischen Gewicht, resp. dem Atomvolum [1]), d. h. den Quotienten des specif. Gewichtes in das Atomgewicht, von der metallischen Dehnbarkeit, der Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, dem specif. Brechungsvermögen, der specifischen Wärme, der Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität, und vielleicht auch von den magnetischen und diamagnetischen Eigenschaften. Am übersichtlichsten erhellt sich dies aus der beigehefteten Tafel [2]), in welcher auf die horizontale Abscissenaxe vom Nullpunkt aus, den Atomgewichten der Elemente proportionale Längen eingetragen und die Endpunkte dieser Längen durch die entsprechenden Atomzeichen markirt sind. In jedem dieser Punkte ist eine, dem Atomvolum des betreffenden Elementes proportionale Länge als Ordinate errichtet und mit demselben Atomzeichen versehen worden. Eine die oberen Endpunkte dieser Ordinaten verbindende Curve gibt ein Bild von den Aenderungen, welche das Atomvolum mit wachsendem Atomgewicht erfährt. Zugleich ist daraus die Veränderung des Schmelzpunktes und der Dehnbarkeit zu ersehen. Bezüglich des Atomvolums lehrt ein Blick auf die Curve, dass dasselbe, wie das Atomgewicht, wächst, regelmässig ab- und zunimmt. Die Curve, welche seine Aenderungen darstellt, wird durch fünf Maxima in sechs Abschnitte zerlegt, welche etwa die Form an einander gereihter Kettenlinien zeigen, unter denen die zweite und dritte, und ebenso die vierte und fünfte sehr ähnlich sind und nahezu gleichen Stücken der Abscissenaxe entsprechen.

Es werden bei Besprechung der einzelnen Gruppe im speciellen Theile dieses Buches, wie S. 264 und 509 diese Veränderungen durch Zahlenwerthe im Einzelnen nachgewiesen werden.

Bezüglich des chemischen Verhaltens zeigt die graphische Darstellung schon die Regelmässigkeit der Abwechselung zwischen elektropositiven und elektronegativen Elementen mit zunehmendem Atomgewicht. Es ist dabei besonders auffallend, dass in der Nähe der Minima des Atomvolums die chemischen Gegensätze sehr gemildert sind, während sie in der Nähe der Maxima schroff hervortreten. So sind die negativen Eigenschaften bei Phosphor, Schwefel und Chlor, bei Arsen, Selen und Brom, und ebenso die positiven bei Kalium und Calcium, bei Rubidium und Strontium sehr viel schärfer ausgeprägt als die negativen bei Vanadin, Chrom und Mangan, bei Niob, Molybdän und Ruthenium und die positiven bei Kupfer und Zink, bei Silber und Cadmium.

Schärfer als der allgemeine Charakter lässt sich der chemische Werth der Elemente in seiner Abhängigkeit von der Grösse des Atomgewichtes verfolgen. Der chemische Werth wechselt in der Reihe der natürlichen Familien von jeder zur nächstfolgenden in regelmässiger Weise:

[1]) Dasselbe gibt den Raum an, den ein Atom einnimmt. Das Atomgewicht des Lithiums ist $= 7{\cdot}01$, das specifische Gewicht desselben $= 0{\cdot}59$, also das Atomvolum $= \frac{7{\cdot}01}{0{\cdot}59} = 11{\cdot}9$, d. h. 7·01 g Lithium (1 Atom) nehmen einen Raum von 11·9 cbcm ein.

[2]) Aus Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie, 3. Aufl.

1 w.	2 w.	3 w.	4 w.	3 w.	2 w.	1 w.
				gegen positive Elemente		
Li	Be	Bo	C	N	O	F
$LiCl_1$	$BeCl_2$	$BoCl_3$	CH_4	NH_3	OH_2	FH_1
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
$NaCl_1$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$	PH_3	SH_2	ClH_1

Eine noch grössere Regelmässigkeit findet sich aber, wie zuerst Mendelejeff gezeigt hat, in der Zusammensetzung der Oxyde. Hier wächst in der nach der Grösse der Atomgewichte geordneten Reihe der Elemente die Quantität Sauerstoff, welche von einem Atom eines anderen Elementes gebunden wird, von Glied zu Glied um ein halbes Atom, jedoch nie weiter bis zu vier Atomen, worauf sie wieder plötzlich auf ein halbes Atom herabsinkt. Um dabei Bruchtheile von Atomen zu vermeiden, ist die Sauerstoffmenge immer auf je zwei Atome des betreffenden Elementes bezogen. Von den in () eingeschlossenen Verbindungen sind nur Derivate, die Verbindungen selbst nicht bekannt:

(Li_2O)	Na_2O	K_2O	Cu_2O	(Rb_2O)	Ag_2O	(Cs_2O)	—	Au_2O
Be_2O_2	Mg_2O_2	Ca_2O_2	Zn_2O_2	Sr_2O_2	Cd_2O_2	Ba_2O_2	—	Hg_2O_2
Bo_2O_3	Al_2O_3	—	(Ga_2O_3)	Y_2O_3	In_2O_3	Ce_2O_3	Er_2O_3	Tl_2O_3
C_2O_4	Si_2O_4	Ti_2O_4	—	Zr_2O_4	Sn_2O_4	La_2O_3	—	Pb_2O_4
N_2O_5	P_2O_5	V_2O_5	As_2O_5	Nb_2O_5	Sb_2O_5	—	Ta_2O_5	Bi_2O_5
O_2O_4 [1]	S_2O_6	Cr_2O_6	(Se_2O_6)	Mo_2O_6	Te_2O_6	Di_2O_3	W_2O_6	
F ?	(Cl_2O_7)	Mn_2O_7	(Br_2O_7)	—	(J_2O_7)	—	—	
		(Fe_2O_6)		Ru_2O_8			Os_2O_8	
		Co_2O_3		Rh_2O_4			J_2O_4	
		Ni_2O_3		Pd_2O_4			Pt_2O_4	

Von den Oxyden leiten sich die Hydroxyde ab, indem an die Stelle von 1 Atom Sauerstoff zwei Hydroxylgruppen (OH) treten. Wie viel Sauerstoffatome durch Hydroxyl ersetzt werden können, so dass eine Verbindung mit scharf ausgeprägtem, basischem oder saurem Charakter entsteht, wird merkwürdiger Weise durch die Zusammensetzung der entsprechenden Wasserstoffverbindung bestimmt: Hydrür und Hydrat enthalten eine gleiche Anzahl von Wasserstoffatomen. Da von vielen Elementen Wasserstoffverbindungen nicht bekannt sind, so nimmt man besser die Verbindungen mit einwerthigen Kohlenwasserstoffradicalen, z. B. Aethyl = Ae, zur Richtschnur:

[1] Ozon, $2\,O_3 = O_2O_4$.

Oxyd	Hydroxyd	Aethyl-verbindung
Na_2O_1	$NaO_1H_1 = Na(OH)_1$	$NaAe_1$ [1])
Mg_2O_2	$MgO_2H_2 = Mg(OH)_2$	$Mg(Ae)_2$
Al_2O_3	$AlO_3H_3 = Al(OH)_3$	$AlAe_3$
Si_2O_4	$SiO_4H_4 = Si(OH)_4$	$SiAe_4$
P_2O_5	$PO_4H_3 = PO(OH)_3$	PAe_3
S_2O_6	$SO_4H_2 = SO(OH)_2$	SAe_2
Cl_2O_7	$ClO_4H_1 = ClO_3(OH)_1$	$ClAe$

In der Tafel S. *117* finden wir einige Lücken, d. h. wir sehen, dass das besprochene Gesetz der Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente vom Atomgewicht einige Elemente voraussetzt, die bis jetzt noch nicht entdeckt worden sind. Da die Eigenschaften dieser Elemente durch den Platz bedingt sind, den die Elemente einnehmen, so lassen sich die Eigenschaften dieser vorausgesetzten aber noch unbekannten Elemente mit einiger Sicherheit vorhersehen. In der That hat z. B. Mendelejeff vermuthungsweise ausgesprochen, dass zwischen Aluminium und Indium noch ein Element existiren müsse, das er als Ekaaluminium bezeichnete, und das ein specifisches Gewicht von 5·9 haben müsse. Einige Zeit darauf entdeckte Lecoq de Boisbaudran das Gallium, welches in der That die meisten Eigenschaften, welche Mendelejeff von Ekaaluminium angegeben hatte, besass. Lecoq bestimmte das specifische Gewicht des Galliums zuerst zu 4·7, fand es aber später, entsprechend der Vermuthung von Mendelejeff, bei Anwendung von reinerem Metall = 5·96.

Wenn sich diese Vorausbestimmung der Eigenschaften eines fehlenden Elementes auch nicht wohl mit der Vorausberechnung eines noch unentdeckten Planeten vergleichen lässt, so ist sie doch ohne Zweifel ein grosser Triumph der entwickelten Theorie.

Wir werden im speciellen Theil des Buches noch manchmal auf Einzelheiten des periodischen Gesetzes zurückkommen. Bei der Systematik ist es im Allgemeinen als Richtschnur genommen, wenn auch aus didaktischen Gründen die Eintheilung in Metalle und Nichtmetalle beibehalten und der Sauerstoff allen Elementen vorausgestellt ist.

Bei der Systematik der Verbindungen ist es am Einfachsten, bei jedem Element die Verbindungen, welche es mit den vorhergehenden Elementen bildet, zu beschreiben. Wenn sich z. B. die Elemente in der Reihe folgen: H, Cl, Br, J, so würde beim Brom zuerst die Verbindung desselben mit Wasserstoff, HBr, dann die mit Chlor, ClBr, folgen. Ebenso würde z. B. bei Schwefel zuerst Schwefelwasserstoff, dann Chlorschwefel, dann Brom- und Jodschwefel und zuletzt die Sauerstoffverbindungen zu besprechen sein. Man würde also haben:

[1]) Nur in Verbindung mit Zinkäthyl $Zn{C_2H_5 \atop C_2H_5}$ bekannt.

1. Wasserstoff: H.
2. Gruppe der Halogene: **Cl**, ClH; **Br**, BrH, BrCl; **J**, JH, JCl, JCl_3, JBr; **Fb**, FlH.
3. Sauerstoffgruppe: **O**, OH_2, O_2H_2, OCl_2, O_3Cl_2, O_4Cl_2, O_5Cl_2, O_7Cl_2; **S**, SH_2, S_2H_5, S_2Cl_2, SCl_2, SCl_4, SO_2, SO_3 etc.; **Se**, SeH_2, Se_2Cl_2, $SeCl_4$, SeO_2, SeO_3 etc.; **Te**, TeH_2, $TeCl_2$, $TeCl_4$, TeO_2, TeO_3.
4. Stickstoffgruppe: **N**, NH_3, NCl_3, NBr_3, NJ_3, N_2O, NO, N_2O_3, N_2O_5 etc.; **P**, PH_3 PCl_3, PCl_5, P_2O_3, P_2O_5 etc.; **As**, AsH_3, $AsCl_3$, As_2O_3, As_2O_5 etc.; **Sb**, SbH_3, $SbCl_3$, Sb_2O_3, Sb_2O_5 etc.; **Bi**, $BiCl_3$, Bi_2O_3 etc.
5. Kohlenstoffgruppe: **C**, CH_4, CCl_4, CO_2 etc.; **Si**, SiH_4, $SiCl_4$, SiO_2 etc.

In derselben Weise werden die Metalle mit den Metalloiden und mit sich selbst combinirt.

Aus den so erhaltenen Verbindungen leiten sich eine Reihe von Derivaten dadurch ab, dass ein Element durch andere Elemente oder durch Radicale, Atomgruppen, ersetzt wird. Die wichtigsten dieser Atomgruppen sind:

$-OH$	$-NH_2$	$=NH$	$-NO$	$-NO_2$	$-SO_2.OH$
Hydroxyl	Amid	Imid	Nitroso-	Nitro-	Sulfosäure-
				Gruppe.	

So leiten sich z. B. von der Schwefelsäure ab:

SO_3	Schwefelsäureanhydrid, Schwefeltrioxyd,
$SO_2(OH)_2$	Schwefelsäuremonohydrat,
$SO(OH)_4$	Schwefelsäuredihydrat,
$S(OH)_6$	Schwefelsäuretrihydrat,
(S_2O_6)	Dischwefelsäureanhydrid,
$S_2O_5(OH)_2$	Dischwefelsäure,
$SO_2\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$	Sulfurylhydroxylchlorid,
$SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$	Sulfurylchlorid,
$S_2O_5\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$	Pyrosulfurylchlorid,
$SO_2\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix}$	Unterschweflige Säure
$\begin{matrix}SO_2OH\\ \vert \\SO_2OH\end{matrix}$	Unterschwefelsäure

Ebenso hat man bei den Stickstoffverbindungen:

NH_5	unbekannt,
NH_4Cl	Chlorammonium,
$NH_4.OH$	Ammoniumhydroxyd,
$NH_4.SO_2.OH$	Ammoniumsulfosäure,
$NH_3.(SO_3OH)_2$	Ammoniumdisulfosäure,
NH_3	Ammoniak,
$NH_2.OH$	Hydroxylamin,

$NH_2 . SO_2OH$	Amidosulfosäure [1])
$\left.\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} SO_2$	Schwefelsäureamid [1])
$NH < O_2S$	Imidosulfosäure [1])
N_2O	Stickoxydul,
NO	Stickoxyd,
N_2O_3	Stickstofftrioxyd,
$NO . OH$	salpetrige Säure,
N_2O_4	Untersalpetersäure,
N_2O_5	Stickstoffpentoxyd,
$NO_2 . OH$	Salpetersäure,
$NO_2 . Cl$	Salpetersäurechlorid,
$NO_2 . Br$	Salpetersäurebromid,
$NOBr_3$	Salpetersäuretribromid,
$NO_2 . SO_2OH$	Nitrosulfosäure [1])
$NO_2 . SO_2Cl$	Nitrosulfosäurechlorid [1])
N_2S_2	Schwefelstickstoff [2]).

Wir sehen also, dass sich die meisten Derivate durch Substitution aus den durch Combination der Elemente auf Grund ihrer Werthigkeit gebildeten Verbindungen einfach ableiten lassen.

Drei besonders wichtige Classen dieser Derivate haben wir schon S. *14* hervorgehoben: die Säuren, Basen und Salze. Als eine Säure bezeichnet man im Allgemeinen jede Verbindung, die leicht durch Metalle, als eine Base jede Verbindung, die leicht durch Säurereste ersetzbaren Wasserstoff enthält. Salpetersäure $NO . OH$, Schwefelsäure $SO_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$, Phosphorsäure $PO \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}$ sind also Säuren, $NaOH$, $Ca \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$, $Al \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}$ Basen, da sich diese Substanzen nach den Gleichungen umsetzen:

$$NO_2 . OH + NaOH = NO_2ONa + H_2O$$

$$SO_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + Ca \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = SO_2 \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} Ca + 2H_2O$$

$$PO \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} + Al \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} = PO \left.\begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix}\right\} Al + 3H_2O.$$

Die Salze, wie $NO_2 . ONa$, $SO_2 \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} Ca$, $PO \left.\begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix}\right\} Al$ sind die Producte von Säure und Base.

Das Weitere hierüber, sowie der Unterschied zwischen ein- und mehrbasischen Säuren und zwischen sauren und neutralen Salzen etc. wird später beim Sauerstoff (S. 23 u. ff.) ausführlich besprochen werden.

[1]) Diese Verbindungen lassen sich auch als substituirte Schwefelsäuren auffassen, müssen aber, da N auf S folgt, erst beim Stickstoff beschrieben werden.

[2]) Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, dass diese Eintheilung in einem Lehrbuche aus didaktischen Rücksichten manche Abänderung erfahren muss.

Die auf oben angegebene Weise ausgeführte Substitution führt mitunter zu Verbindungen von gleichem Moleculargewicht, aber verschiedener Constitution. Es gibt z. B. einen Kohlenwasserstoff $\begin{matrix} CH_2 \\ \Vert \\ CH_2 \end{matrix}$. Führt man bei diesem an die Stelle von 2 At. Wasserstoff Chlor ein, so erhält man die beiden Verbindungen:

$$\begin{matrix} CHCl \\ \Vert \\ CHCl \end{matrix} \text{ und } \begin{matrix} CCl_2 \\ \Vert \\ CH_2 \end{matrix}.$$

Solche Verbindungen nennt man isomere Verbindungen.

Die Constitution des Phosphorpentoxyds, P_2O_5, ist ferner:

$$O_2\overset{v}{P}-O-\overset{v}{P}O_2.$$

Substituirt man darin ein Atom Sauerstoff durch zwei Hydroxylgruppen, so erhält man entweder:

$$O_2\overset{v}{P}-OH \quad HO-\overset{v}{P}O_2,$$

wobei das Phosphorpentoxyd in zwei Molecüle zerfällt, oder

$$O(OH)_2\overset{v}{P}-O-\overset{v}{P}O_2,$$

wobei das Molecül erhalten bleibt. Beide Verbindungen haben offenbar gleiche empirische Zusammensetzung, da sie, wie ihre empirische Formel zeigt, nur Vielfache von einander sind:

$$O_2\overset{v}{P}-OH = PO_3H$$

$$O(OH)_2\overset{v}{P}-O-\overset{v}{P}O_2 = P_2O_6H_2.$$

Man nennt solche Verbindungen, welche gleiche empirische Zusammensetzung, aber ungleiche Moleculargrösse besitzen, polymere Verbindungen.

Nachdem wir so eine ungefähre Uebersicht über die Systematik der anorganischen Verbindungen gewonnen haben, wenden wir uns zu der Beschreibung der einzelnen Elemente.

Chemische Operationen.

In diesem Capitel beabsichtigen wir eine genaue Beschreibung der praktischen Ausführung der im chemischen Laboratorium gewöhnlich vorkommenden Operationen zu geben, ohne auf die Theorie derselben näher einzugehen. Obgleich viele dieser Methoden zuerst in der organischen Chemie angewandt und ausgebildet sind, haben dieselben doch jetzt für die anorganische Chemie eine solche Bedeutung erlangt, dass sie in einem ausführlichen Lehrbuche nicht wohl fehlen dürfen. Wir beginnen mit

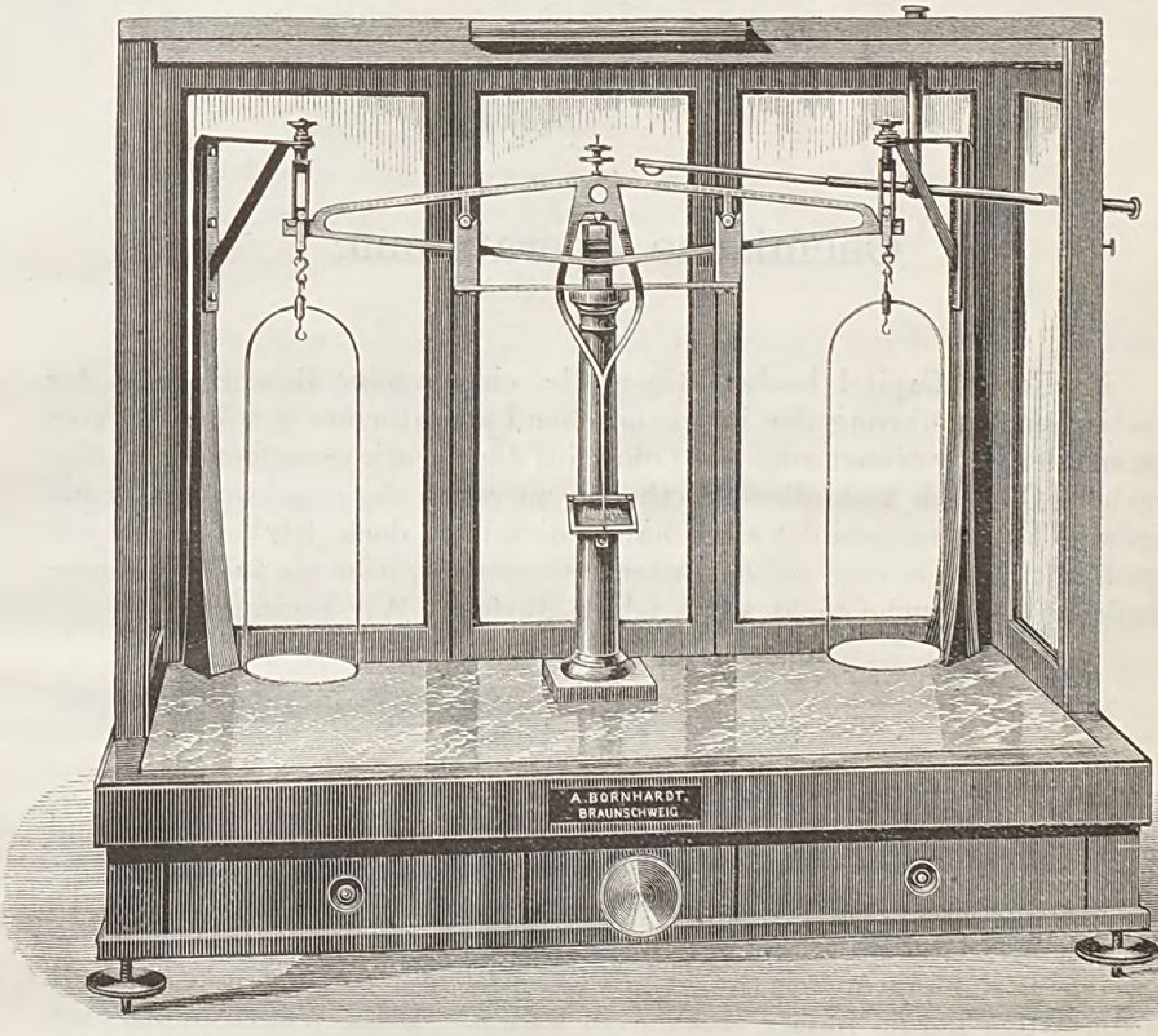
Wage, Gewichte.

Eines der wichtigsten Hülfsmittel der chemischen Forschung, und daher eines der meist gebrauchten Instrumente des Chemikers ist die Wage. Die Form derselben, wie sie in der Chemie gebräuchlich ist, zeigt Fig. 12 (a. f. S.). Sie ist zum Schutz gegen Staub mit einem Glaskasten umgeben, in welchem sich ein offenes Gefäss mit Chlorcalcium befindet, um die Luft um die Wage herum immer trocken zu halten. Beim Wägen öffnet man zweckmässig nicht die Vorder-, sondern die Seitenthüren, so dass der feuchte Athem nicht innerhalb des Wagekastens gelangen kann. Die Milligramme werden am besten nicht mit Gewichtsstücken, sondern durch Verschieben eines ein Centigramm schweren Reitergewichtes, Fig. 13 (a. f. S.), auf dem rechten, in Decimalen eingetheilten Wagebalken bestimmt. Bezüglich der Belastung genügt es für die meisten Zwecke, wenn die Wage eine solche von 100 g auf jeder Schale zu ertragen vermag. Durchaus nöthig ist es, dass die Wage eine gute Arretirung hat, d. h. während des Auflegens der Gewichte in unbeweglichen Zustand versetzt werden kann. Es wird dies am vollkommensten dadurch erreicht, dass nicht allein der Wagebalken gehoben, also die Mittelschneide von der Pfanne genommen wird, sondern auch die Schalen zu gleicher Zeit gehoben werden.

Ohne auf die Theorie der Wage näher einzugehen, heben wir als B e d i n g u n g e n d e r B r a u c h b a r k e i t u n d E m p f i n d l i c h k e i t folgende fünf Punkte hervor: 1. Das Gewicht des Wagebalkens muss möglichst klein sein. 2. Der Wagebalken muss möglichst lang sein, aber immer von hinreichender Stärke, um keine Verbiegungen zu erleiden. 3. Die beiden Arme des Wagebalkens müssen einander genau gleich sein. 4. Der

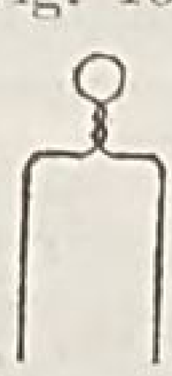
Aufhängepunkt des Wagebalkens und die der Wagschalen müssen in einer geraden Linie liegen. 5. Der Schwerpunkt der Wage muss unter dem Unterstützungspunkte liegen, aber ihm möglichst nahe.

Fig. 12.



Bei der Prüfung[1]) einer Wage ist besonders auf Folgendes zu achten: 1. Wird dieselbe wiederholt arretirt und ausgelöst, so muss sie eine unveränderte Einstellung annehmen. 2. Schwingt die Wage frei, so dürfen die Schwingungsweiten nur langsam abnehmen. 3. Bei arretirter Wage muss der Zeiger gerade über dem mittelsten Theilstriche stehen und bei dem Senken müssen die beiden Zapfen, auf denen der arretirte Balken ruht, diesen gleichzeitig los lassen. Diese Eigenschaften müssen auch, wenn die Wage mit dem grössten zulässigen Gewichte belastet wird, noch vorhanden sein. 5. Vertauscht man zwei nicht zu kleine Gewichte, die sich im Gleichgewichte halten, so muss die Einstellung der Wage dieselbe bleiben. — Ein genaues Einstehen des Zeigers bei nicht arretirter Wage auf den mittleren Theilstrich ist nicht durchaus nöthig, da bei den meisten chemischen Operationen doppelt gewogen wird und des-

Fig. 13.

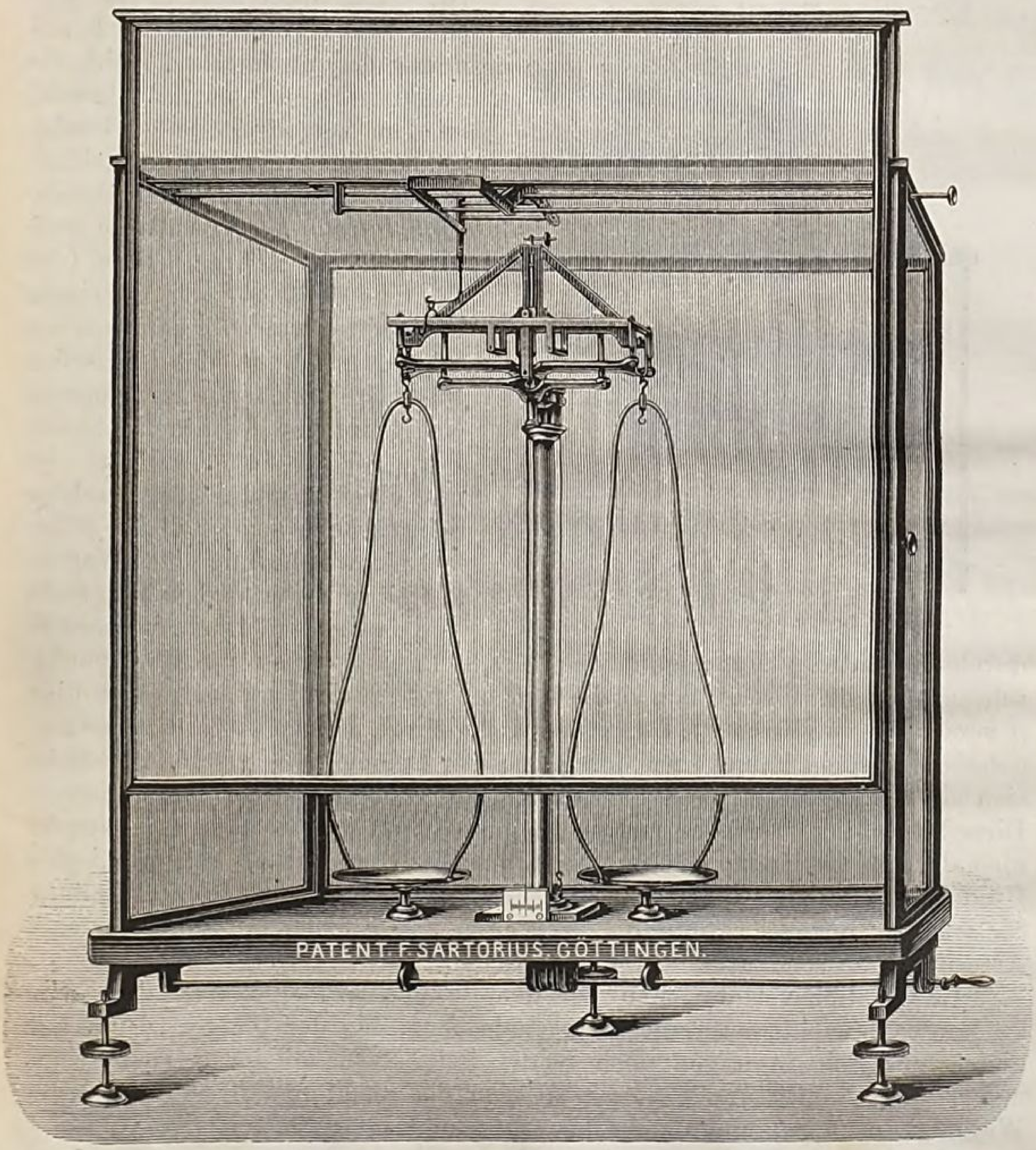


[1]) Zuvor muss stets eine Wasserwage, welche an dem Wagestativ angebracht ist, vermittelst der Fussschrauben dieses Stativs eingestellt werden.

halb der durch das Nichteinstehen hervorgebrachte Fehler nur auf die Tara fällt.

Statt der oben abgebildeten langarmigen Wage sind in neuerer Zeit kurzarmige von Bunge in Hamburg construirt worden. Diese Wagen zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine viel geringere Schwingungsdauer haben, und daher ein weit rascheres Arbeiten gestatten, haben aber den Nachtheil, dass bei schwankender Temperatur der Nullpunkt und die

Fig. 14.



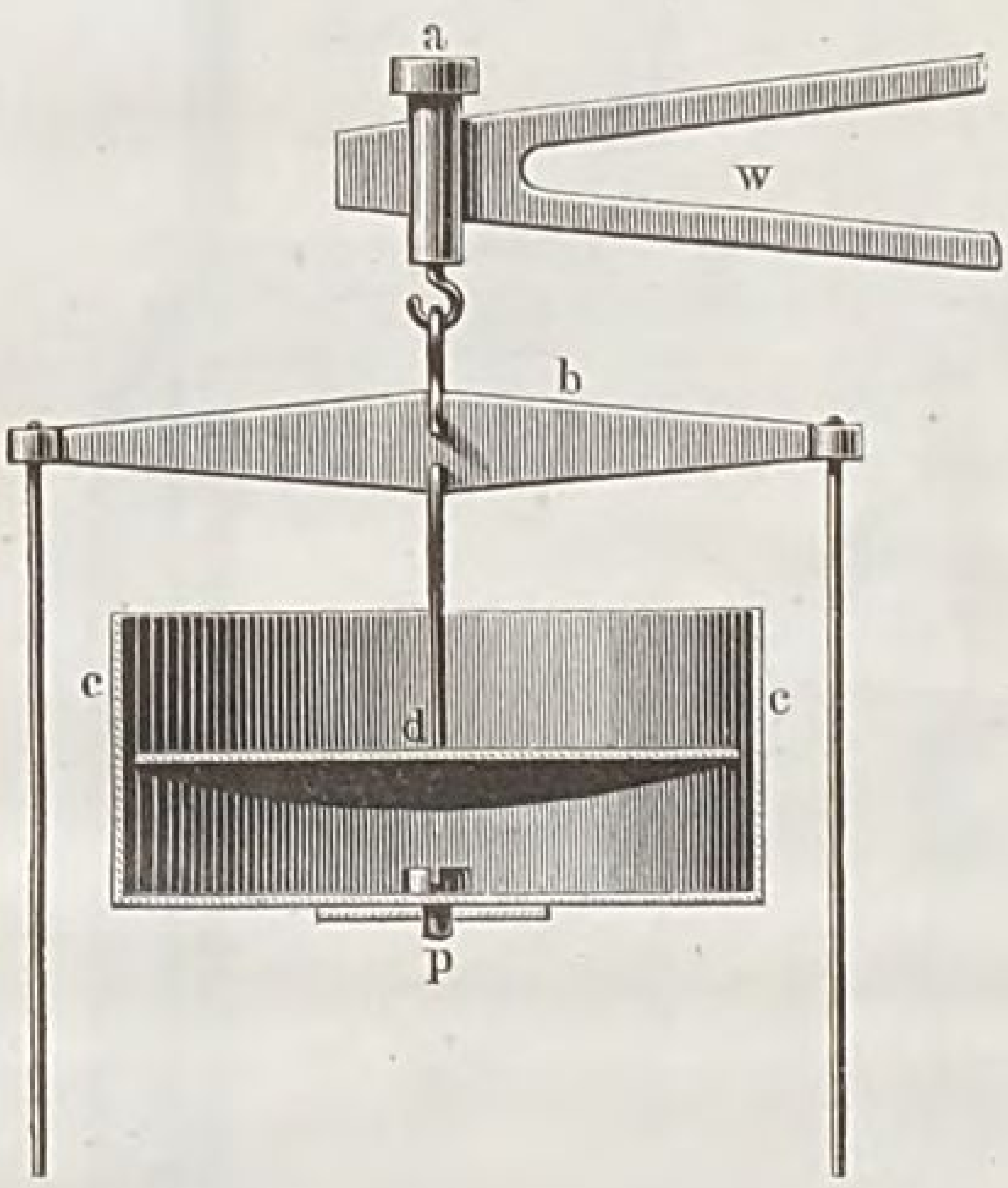
Empfindlichkeit sich leicht ändern. Eine von Frerichs[1]) modificirte und von F. Sartorius (in Göttingen) ausgeführte Art dieser kurzarmigen Wagen vermeidet diese Uebelstände und ist daher namentlich für technische Zwecke zu empfehlen. Sie ist in Fig. 14 abgebildet. Der Wage-

[1]) Ann. Chem. **178**, 365.

balken ist, damit er möglichst leicht sei, entweder von reinem Aluminium, oder besser von einer Legirung aus 95 Proc. Aluminium und 5 Proc. Silber.

Um bei den langarmigen Wagen ein rascheres Arbeiten zu ermöglichen, hat Arzberger[1]) eine Luftdämpfung vorgeschlagen, wodurch das langsame Hin- und Herschwingen auf eine einmalige langsame Schwingung bis zur Gleichgewichtslage reducirt wird. Es ist dazu in dem Querbalken *b*, Fig. 15, an welchem die Schale mit zwei steifen Drähten befestigt ist, dicht unter dem Loch, welches zur Verbindung von *b* mit dem Schalengehänge *a* steht, ein zweites feines Loch angebracht, in dem vermittelst eines Drahthakens eine kreisrunde vergoldete Messingplatte *d* von 67 mm Durchmesser und $^1/_2$ mm Dicke aufgehängt ist. Diese Platte (der Dämpfer) hängt frei in einem Cylinder *c* von 68 mm inneren Durchmesser, so dass zwischen Dämpfer und Cylinder ringsum ein Raum von $^1/_2$ mm frei bleibt. Der Boden des Cylinders ist mit einem central angebrachten Schräubchen an der Platte *p* befestigt, welche mit dem Wagenkasten in fester Verbindung steht und besitzt ein Loch, welches so durch die Platte *p* verschlossen ist, dass, wenn man *c* um seine Mittelpunktschraube dreht, dieses Loch mehr und mehr frei wird, indem es sich über *p* verschiebt, wodurch die Dämpfung vermindert und endlich fast ganz aufgehoben werden kann. An der gegenüber liegenden Wagschale befindet sich ein Taragewicht, welches analog dem Dämpfer aufgehangen ist. — Diese Dämpfung, wenn sie richtig hergestellt ist, d. h. so dass der Dämpfer niemals den Cylinder berührt, ist nur ein dynamisches, kein statisches Hinderniss, und hat daher auf die Empfindlichkeit gar keinen Einfluss. Sie ist aber nur bei empfindlichen Wagen und solchen mit vollkommener Arretirung anwendbar.

Fig. 15.



Gewöhnlich verfährt man bei dem Wägen in der Weise, dass man so lange Gewichte auf eine Wagschale legt, bis der Zeiger der Wage gleichweite Schwingungen nach beiden Seiten vom mittleren Theilstriche macht. Einfacher und genauer ist aber das nachfolgende Verfahren der Wägung durch Schwingungsbeobachtung und Interpolation[2]).

Unter Nullpunkt[3]) verstehen wir den Punkt der Scala, auf welchem der Zeiger bei unbelasteter Wage einsteht. Um denselben zu bestimmen,

[1]) Ann. Chem. **178**, 382.

[2]) Bei einer Wage mit Luftdämpfung ist dasselbe natürlich ausgeschlossen.

[3]) Bezüglich der folgenden Darstellung ist hauptsächlich der Leitfaden für praktische Physik von F. Kohlrausch, Leipzig 1872, benutzt.

beobachtet man die Schwingungen des Zeigers. Wir bezeichnen, um die Ausschläge nach rechts und links nicht durch das Vorzeichen unterscheiden zu müssen, den mittelsten Theilstrich nicht mit 0, sondern mit 10, und zählen die Theilstriche von rechts nach links. Es sei nun die grösste Ausweichung der Schwingung nach links (der Umkehrpunkt) = 10·4, die grösste nach rechts = 9·1 und die entsprechenden Zahlen bei der zweiten Schwingung = 10·3 und 9·2. Das Mittel der Ausweichung nach links ist dann = 10·35, das nach rechts = 9·15, also die Ruhelage des Zeigers oder der Nullpunkt $= \frac{10{\cdot}35 + 9{\cdot}15}{2} = 9{\cdot}7$. Natürlich wird diese Bestimmung noch genauer, wenn man mehr Schwingungen beobachtet. Es ist dabei am zweckmässigsten, dass die Schwingung nach derselben Seite den Anfang und den Schluss bildet, d. h. eine ungerade Anzahl von Schwingungen zu beobachten. Bei Beobachtung von 5 Schwingungen würde man z. B. haben:

	links	rechts
	10·5	9·0
	10·4	9·1
	10·3	
Mittel	10·4	9·05

$$\text{Nullpunkt} = \frac{10{\cdot}4 + 9{\cdot}05}{2} = 9{\cdot}725.$$

Bei dem Abwiegen irgend einer Substanz legt man zunächst in gewöhnlicher Weise so lange Gewichte auf die rechte Wagschale und verschiebt den Reiter so lange, bis die Schwingungen auf beiden Seiten nahezu einander gleich sind, und beobachtet nun wie vorhin die grössten Ausweichungen nach beiden Seiten. Dann legt man ein oder einige Milligramme zu, oder nimmt sie fort, je nachdem die Gewichte zu leicht oder zu schwer waren, so dass die Einstellung auf die andere Seite vom Nullpunkte fällt, und macht nun wieder eine Reihe von Schwingungsbeobachtungen. Es sei z. B. das Anfangs aufgelegte Gewicht 12·345 g und die dann beobachteten grössten Ausweichungen:

	links	rechts
	10·4	7·7
	10·35	7·7
	10·3	
Mittel	10·35	7·7

Einstellung = 9·025.

Es wurde nun 1 mg mehr aufgelegt und dann seien die beobachteten grössten Ausweichungen:

	links	rechts
	10·5	9·5
	10·4	9·4
	10·4	
Mittel	10·433	9·45

Einstellung = 9·941; Ausschlag auf 1 mg = 9·941 — 9·025 = 0·916.

Es waren also 12·346 g zu schwer um $\frac{9{\cdot}941 - 9{\cdot}725}{0{\cdot}916} = 0{\cdot}236$ mg, also das wahre Gewicht = 12·345764 g. Bedeutet im Allgemeinen g_0 das gesuchte Gewicht, n_0 den Nullpunkt, N die Einstellung bei der Belastung G, n diejenige bei der Belastung g, so ist:

$$g_0 = g + (G - g)\frac{n_0 - n}{N - n}.$$

Zur Vereinfachung kann man auch für die verschiedenen Belastungen der Wage die Differenz der Einstellung für 1 mg Unterschied, d. h. die Empfindlichkeit der Wage bestimmen und diese in eine Tabelle eintragen. Es genügt dann ausser der Bestimmung des Nullpunktes eine einzige Beobachtung der Einstellung. Man setzt dazu auf beide Schalen die Belastung, für welche man die Empfindlichkeit bestimmen will, und auf eine der Schalen ein kleines Uebergewicht, so dass die Einstellung um einige Scalentheile vom Nullpunkte abweicht. Die so beobachtete Einstellung sei e. Nun legt man auf die andere Schale a Milligramme, so dass die Einstellung um ungefähr eben so viele Theilstriche nach der anderen Seite liegt und beobachtet die Einstellung. Hat man diese $= e'$ gefunden, so ist die Empfindlichkeit $= \frac{e - e'}{a}$. Diese Grösse wird nun von 10 zu 10 g fortschreitend bestimmt und die Resultate werden durch Eintragen in Coordinatenpapier graphisch dargestellt, indem man als Abscisse die Belastung, als Ordinate die Empfindlichkeit nimmt und die einzelnen Punkte durch eine Curve verbindet. Bei guten Wagen findet man anfangs eine kleine Steigerung der Empfindlichkeit mit der Belastung, dann für grössere Gewichte eine Abnahme.

Prüfung und Correctionstabelle eines Gewichtssatzes.

Die gewöhnliche Prüfung eines Gewichtssatzes wird in der Weise ausgeführt, dass man auf die eine Seite der Wage ein Gramm legt, die Wage durch eine beliebige Tara, z. B. kleine Messing-, zuletzt Stanniolstücke, ins Gleichgewicht bringt, dann zuerst das Grammstück mit dem andern 1 Grammstück, darauf mit derselben Gewichtsgrösse in kleineren Gewichten vertauscht und jedesmal den etwaigen Ausschlag beobachtet. In derselben Weise werden die 2, 5, 10 Grammstücke u. s. w. controlirt. Bei einem brauchbaren Gewichtssatze müssen die kleineren Gewichte geringere Differenzen als $^1/_{10}$ mg, die grösseren geringere als $^3/_{10}$ mg geben.

Zu einer genaueren Prüfung und zugleich zur eventuellen Correction der Gewichte verfährt man folgendermassen.

Zunächst ist es nöthig, das Verhältniss der beiden Wagebalken zu bestimmen. Die Wagebalken sollen zwar eigentlich genau gleich sein, aber eine geringe Abweichung ist nicht zu vermeiden. Ihre Länge ergibt sich aus den Gewichten, welche als gleichzeitige Belastung die Wage auf den Nullpunkt einstellen, indem sie diesen umgekehrt proportional ist.

Die in einem Gewichtssatze, wie er gewöhnlich zu chemischen Analysen gebraucht wird, enthaltenen Stücke lassen sich nach folgendem Schema ordnen:

$$50', 20', 10', 10'', 5', 2', 1', 1'', 1'''.$$

Zur Bestimmung des Verhältnisses der Wagebalken, bestimmt man zunächst den Nullpunkt und legt dann auf beide Schalen Gewichtsstücke von gleichem Nennwerthe, etwa gleich der Hälfte des Maximums, welche die Wage tragen darf und bringt darauf dieselbe vermittelst der Reiterverschiebung, am besten nach dem Interpolationsverfahren zur Einstellung. Dann werden die Gewichte umgesetzt und wieder abgeglichen. Es seien die beiden Gewichte g und G und es stehe die Wage ein, wenn

	links	rechts
bei der einen Wägung	$g + m$	G
bei der anderen Wägung	G	$g + n$

sich befinden, dann ist, die Länge des linken Wagebalkens mit Wl, die des rechten mit Wr bezeichnet:

$$\frac{Wr}{Wl} = 1 + \frac{m - n}{2g}.$$

Ist z. B. die Tragfähigkeit der Wage 100 g (= 100 000 mg), und sind die zur Einstellung nöthigen Gewichte:

links	rechts
50 g	(20 + 10 + . . .) + 0·4 mg
(20 + 10 . . .)	50 — 3·1 mg

so wird, $m = - 0{\cdot}4$, $n = - 3{\cdot}1$,

$$\frac{Wr}{Wl} = 1 + \frac{-0{\cdot}4 + 3{\cdot}1}{100\,000} = 1 + 0{,}000\,027 = 1{\cdot}000\,027.$$

Für die übrigen Stücke genügt nun eine einzelne Wägung, indem ein Stück g rechst aufgelegt, auf die Balkenlänge der linken Seite reducirt $= g\,\frac{Wr}{Wl}$ ist. Hat man z. B. bei der Vergleichung des 20-Grammstückes mit der Summe der beiden Zehner gefunden, dass die Wage einsteht, wenn

links	rechts
20′ + 0·84 mg	10′ + 10″,

so würden an einer gleicharmigen Wage sich das Gleichgewicht halten:

$$20' + 0{\cdot}84 \text{ mg und } (10' + 10'') \times 1{\cdot}000\,027$$

oder

$$20' + 0{\cdot}84 \text{ mg und } (10' + 10'') + 0{\cdot}54 \text{ mg},$$

es ist also

$$20' = 10' + 10'' - 0{\cdot}30 \text{ mg}.$$

In dieser Weise habe man durch fünf Wägungen gefunden:

$$\begin{aligned} 50' &= 20' + 10' + 10'' + 5' + \cdots + A \\ 20' &= 10' + 10'' \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . + B \\ 10'' &= 10' \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . + C \\ 5' + 2' + 1' + 1'' + 1''' &= 10' \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . + D \end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen, in welchen natürlich A, B, C, D positiv oder negativ sein können, muss der Werth der fünf Stücke ($5' + 2' + 1' + 1'' + 1'''$ zunächst als ein Stück betrachtet) in irgend einer Einheit ausgedrückt werden. Für chemische Analysen ist dabei die Annahme erlaubt, dass die Summe aller Stücke richtig sei, also sich die Grössen A, B, C, D bei der Summation aufheben. Es ist dann:

$$50' + 20' + 10' + \cdots = 100\,000 \text{ mg}.$$

Wir haben nun:

$$\begin{aligned} 10' &= 10' \\ 10'' &= 10' + C \\ 5' + 2' + 1' + 1'' + 1''' &= 10' + D \\ 20' = 10' + 10'' + B &= 2 \times 10' + B + C \\ 50' = 20' + 10' + 10'' + 5' + \cdots + A &= 5 \times 10' + A + B + 2C + D. \end{aligned}$$

Daraus folgt durch Summation:

$$\begin{aligned} 50' + 20' + 10' + 10'' + \cdots &= 10 \times 10' + A + 2B + 4C + 2D \\ &= 100000 \text{ mg}, \end{aligned}$$

also

$$10' + \frac{A + 2B + 4C + 2D}{10} = 10000 \text{ mg},$$

oder indem man

$$\frac{A + 2B + 4C + 2D}{10} = S$$

setzt

$$\begin{aligned} 10' &= 10000 \text{ mg} - S, \\ 10'' &= 10000 \text{ mg} - S + C, \\ 5' + 2' + 1' + 1'' + 1''' &= 10000 \text{ mg} - S + D, \\ 20' &= 20000 \text{ mg} - 2S + B + C, \\ 50' &= 50000 \text{ mg} - 5S + A + B + 2C + D \\ &= 50000 + \tfrac{1}{2} A. \end{aligned}$$

In derselben Weise vergleicht man die Stücke $5'$, $2'$, $1'$, $1''$, $1'''$, und die kleineren Stücke. Es sei z. B.

$$\begin{aligned} 5' &= 2' + 1' + 1'' + 1''' + a \\ 2' &= 1' + 1'' \; . \; . \; . \; . \; . + b \\ 1'' &= 1' \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . + c \\ 1''' &= 1' \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . + d \end{aligned}$$

und

$$\frac{a + 2b + 4c + 2d + S - D}{10} = S,$$

so ist

$$1' = 1000\,\text{mg} - s$$
$$1'' = 1000\,\text{mg} - s + c$$
$$1''' = 1000\,\text{mg} - s + d$$
$$2' = 2000\,\text{mg} - 2s + b + c$$
$$5' = 5000\,\text{mg} - 5s + a + b + 2c + d.$$

Bei den kleineren Gewichten braucht die Ungleicharmigkeit der Wage nicht berücksichtigt zu werden. Es ist dabei vorausgesetzt, dass die Stücke von gleichem Nennwerth mit einem Index versehen sind.

Reduction der Wägung auf den leeren Raum.

In der Luft erleidet jeder Körper einen Verlust an Gewicht, welcher gleich dem Gewichte der verdrängten Luft ist. Haben daher der zu wiegende Körper und die Gewichtsstücke nicht gleiches Volum, was nur selten der Fall sein wird, so ist das gefundene Gewicht zu gross oder zu klein, je nachdem der zu wiegende Körper ein grösseres oder geringeres specifisches Gewicht als die Gewichtsstücke besitzt. Zur Reduction der Wägung auf den leeren Raum, d. h. zur Ermittelung des wahren Gewichts hat man die Formel:

$$W = w\left(1 + \frac{c}{s} - \frac{c}{d}\right),$$

worin W das wahre Gewicht, w das scheinbare Gewicht, s das specifische Gewicht des zu wiegenden Körpers, d das specifische Gewicht der Gewichtsstücke, c das specifische Gewicht der Luft, bezogen auf Wasser, d. h. das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bedeutet. Die anzubringende Correction ist also $= w\left(\frac{c}{s} - \frac{c}{d}\right)$. Für höhere specif. Gewichte ist dieselbe klein und ändert sich nur allmälig, für specifische Gewichte, die Eins nur wenig übertreffen, verhältnissmässig gross und für diese wächst sie sehr schnell im umgekehrten Verhältniss zum specifischen Gewicht.

Man wendet gewöhnlich als grössere Gewichtsstücke solche von Messing (specif. Gewicht = 8·5), als kleinere solche von Platin (specif. Gewicht = 21·5) an. Man kann dann die Correction aus folgender Tabelle[1]) entnehmen:

[1]) G. F. Becker, Ann. Chem. **195**, 222.

Messinggewichte Specifisches Gewicht zwischen	Correction per Gramm	Platingewichte Specifisches Gewicht zwischen
27·738 und 11·064	0·000067	
11·064 „ 6·904	0·000000	51·766 und 13·568
6·904 „ 5·019	0·000067	13·568 „ 7·807
5·019 „ 3·943	0·000133	7·807 „ 5·480
3·943 „ 3·247	0·000200	5·480 „ 4·222
3·247 „ 2·759	0·000267	4·222 „ 3·433
2·759 „ 2·399	0·000333	3·433 „ 2·893
2·399 „ 2·122	0·000400	2·893 „ 2·500
2·122 „ 1·903	0·000467	2·500 „ 2·201
1·903 „ 1·724	0·000533	2·201 „ 1·965
1·724 „ 1·576	0·000600	1·965 „ 1·776
1·576 „ 1·452	0·000667	1·776 „ 1·619
1·452 „ 1·377	0·000733	1·619 „ 1·488
1·377 „ 1·254	0·000800	1·488 „ 1·377
1·254 „ 1·174	0·000867	1·377 „ 1·281
1·174 „ 1·103	0·000933	1·281 „ 1·197
1·103 „ 1·041	0·001000	1·197 „ 1·124
1·041 „ 0·985	0·001067	1·124 „ 1·059
	0·001133	1·059 „ 1·002
	0·001200	1·002 „ 0·950

Das specifische Gewicht der Luft mit normalem Kohlensäuregehalt ist hierbei = 0·001 225 761 (für 15⁰ und 760 mm Druck) gesetzt.

Es wird selbst bei sehr sorgfältigen chemischen Analysen selten versucht werden, die Genauigkeit über $^1/_{100}$ Proc. oder $^1/_{10}$ mg per Gramm hinauszutreiben. Wird also der begangene Irrthum in der Correction für verdrängte Luft innerhalb dieser Grenze gehalten, so ist den Erfordernissen des Falles völlig entsprochen.

Anhang.

Angabe und Vergleichung der gebräuchlichsten Maasse und Gewichte.

1. Deutschland.

Längenmaasse: 1 Meter (m) oder Stab (der zehnmillionste Theil des nördlichen Erdquadranten), 1 Meter = 10 Decimeter = 100 Centimeter = 1000 Millimeter. 10 Meter = 1 Dekameter oder Kette. 1 früherer preuss. Fuss = 0·3161 Meter, 1 früherer sächs. Fuss = 0·2832 Meter.

Flächenmaasse: 1 □Meter = 100 □Decimeter; 1 □Decimeter = 100 □Centimeter = 10000 □Millimeter. 100 □Meter = 1 Ar; 1 Hectare = 100 Ares oder 10000 □Meter. 1 früherer preussischer □Fuss = 0·0985 □Meter, 1 früherer sächsischer □Fuss = 0·0802 □Meter.

Körpermaasse: 1 Cubikmeter = 1000 Cubikdecimeter, 1 Cubikdecimeter (1 Liter) = 1000 Cubikcentimeter, 1 Cubikcentimeter = 1000 Cubikmillimeter. 1 Hectoliter = 100 Liter oder 10 Dekaliter. 1 früherer preussischer Cubikfuss = 0·0309 Cubikmeter, 1 früherer sächsischer Cubikfuss = 0·0227 Cubikmeter.

Gewicht: 1 Gramm ist das Gewicht eines Cubikcentimeters destillirten Wassers bei der Temperatur von 4° C. — 1 Kilogramm = 1000 Gramm (Gewicht von 1 Liter Wasser bei 4° C.); 1 Gramm = 10 Decigramm = 100 Centigramm = 1000 Milligramm. 50 Kilogramm oder 100 Pfund = 1 Centner, 1000 Kilogramm oder 2000 Pfund = 1 Tonne.

2. England.

Längenmaasse: 1 Fuss = 12 Zoll = 0·30479 Meter; 1 Zoll = 0·0254 Meter. 1 Yard = 3 Fuss = 4 Quarteres = 0·91438 Meter.

Flächenmaasse: 1 □Fuss = 144 Zoll = 0·092894 □Meter. 1 Acre = 4 Roods = 160 □Poles = 40·4671 Ares.

Körpermaasse: 1 Cubikfuss = 1728 Cubikzoll = 0·02831 Cubikmeter. 1 Imperial Gallon (à 4 Quarts) = 4·543458 Liter.

Gewicht: Handelsgewicht (Avoir du poids) 1 Pfund = 16 Unzen = 453·592 Gramm. 1 Centner = 112 Pfund. 1 ton = 20 Centner = 2240 Pfund (Avoir du poids). — Troygewicht (für Gold und Silber): 1 Pfund = 12 Unzen = 0·373242 Kilogramm, 175 Pfund Troy = 144 Pfund (Avoir du poids), 1 Unze = Penny-weight = 480 Grains.

3. Frankreich wie Deutschland.

4. Holland wie Frankreich, nur andere Benennungen.

1 Ell (Meter) = 10 Palmen = 100 Duimen. 1 Bunder (Hectare) = 100 Röden à 100 □Meter. 1 Last = 30 Zacken (Hectoliter). 1 Vat (Hectoliter) = 100 Kannen. 1 Pond (Kilogramm) = 10 Onsen à 10 Looden.

5. Italien wie Frankreich.

6. Oesterreich.

1 Wiener Fuss = 0·316103 Meter, 1 Fuss = 12 Zoll = 144 Linien. 1 Elle = 2·465 Fuss. 1 Klafter = 6 Fuss. 1 Joch = 1600 □Klafter. 1 Metze = 4·9471 Cubikfuss. 1 Maass = 0·0448 Cubikfuss. 1 Eimer = 40 Maass. 1 Wiener Handelspfund = 32 Loth = 560·012 Gramm. 1 Centner = 5 Stein = 100 Handelspfund.

7. Russland.

1 Fuss = 12 Zoll = 1 engl. Fuss. 1 Arschin (Elle) = 0·71119 Meter. 1 Saschehn = 3 Arschin = 7 Fuss. 1 Werst (Meile) = 500 Saschehn = 1·066781 Kilometer. 1 Dessjätine = 2400 Saschehn. 1 Wedro zu 10 Kruschka oder Stoof; 1 Wedro = 12·299 Liter. 1 Pipe = $1^1/_2$ Ohm = 30 Kruschka. 1 Tschetwert = 2·099 Hektoliter = 8 Tschetwerik = 32 Tschetwerka. 1 Pfund = 32 Loth = 96 Solotnick = 409·52 Gramm. 1 Schiffspfund (Berkowetz) = 10 Pud = 400 Pfund; 1 Pud = 40 Pfund.

8. Schweiz.

1 Fuss = 10 Zoll = 100 Linien = 0·3 Meter; 1 Zoll = 3 Centimeter. 1 Ruthe = 10 Fuss. 1 Klafter = 6 Fuss. 1 Stab = 2 Ellen = 4 Fuss = 1·2 Meter. 1 Juchart = 40000 □Fuss = 36 Ares. 1 Malter = 10 Sester = 100 Imi = 150 Liter. 1 Saum (= 3 Centner) = 4 Eimer = 100 Maass à 4 Schoppen; 1 Maass = 1·5 Liter. 1 Ohm = 4 Eimer = 100 Maass = 150 Liter. 1 Centner = 100 Pfund = 50 Kilogramm.

9. Spanien.

1 castilische Elle (vara lineal) = 3 Pies (Fuss) = 4 Palmos; 36 Pulgadas (Zolle), 48 Dedos (Finger), 432 Lineas, 5184 Puntos (Punkte) = 0·8359 Meter. 1 Palmo = 0·20875 Meter. 1 Fanega = 55·501 Liter. 1 Cahiz = 6·576 Hectoliter. 1 Moyo = 16 Cantara zu 32 Cuartillos; 1 Quintal (= 46·05 Kilogramm) = 4 Arrobas à 25 Libras; 1 Libra (Pfund) = 460·5 Gramm.

10. Vereinigte Staaten von Nordamerika.

1 Fuss = $^1/_3$ Yard = 0·30479 Meter; 1 Faden = 2 Yard = 1·829 Meter. 1 Weingallon = 3·785 Liter. Gewicht wie England.

11. Früheres Medicinalgewicht und Verhältniss desselben zum Grammgewicht.

Pfund		Unzen		Drachmen		Skrupel		Gran
1	=	12	=	96	=	288	=	5760
		1	=	8	=	24	=	480
				1	=	3	=	60
						1	=	20

1 Gramm entspricht:

15·432	englischen Granen
16·116	dänischen Granen
16·099	früheren badischen und grossherzoglich hessischen Granen
15·36	holländischen und belgischen Granen
16·00	früheren hannoverschen und bairischen Granen
16·12	früheren kurfürstlich hessischen und holsteinischen Granen
13·71	österreichischen Granen
16·103	russischen und schweizer Granen
20·05	spanischen Granen
16·16	schwedischen Granen
16·096	Granen Nürnberger Gewicht
20·373	portugiesischen Granen
20·815	italienischen Granen
16·419	früheren preussischen Granen.

Bestimmung des specifischen Gewichts.

Unter specifischem Gewicht versteht man bekanntlich das Verhältniss der Gewichte gleicher Volumina von Körpern. Als Einheit wird dabei bei festen und flüssigen Körpern gewöhnlich Wasser von 4° C., bei Gasen Luft oder auch Wasserstoff angenommen. Dass das specifische Gewicht des Goldes = 19 heisst also, 1 cbcm Gold wiegt 19mal so viel als 1 cbcm Wasser, und dass das specifische Gewicht des Wasserstoffs = 0·06926, 1 cbcm Wasserstoff wiegt $\frac{1}{0{\cdot}06926} = 14{\cdot}435$mal weniger als 1 cbcm Luft [1]).

Wir besprechen zuerst die

Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper.

Diese Bestimmung kann ausgeführt werden

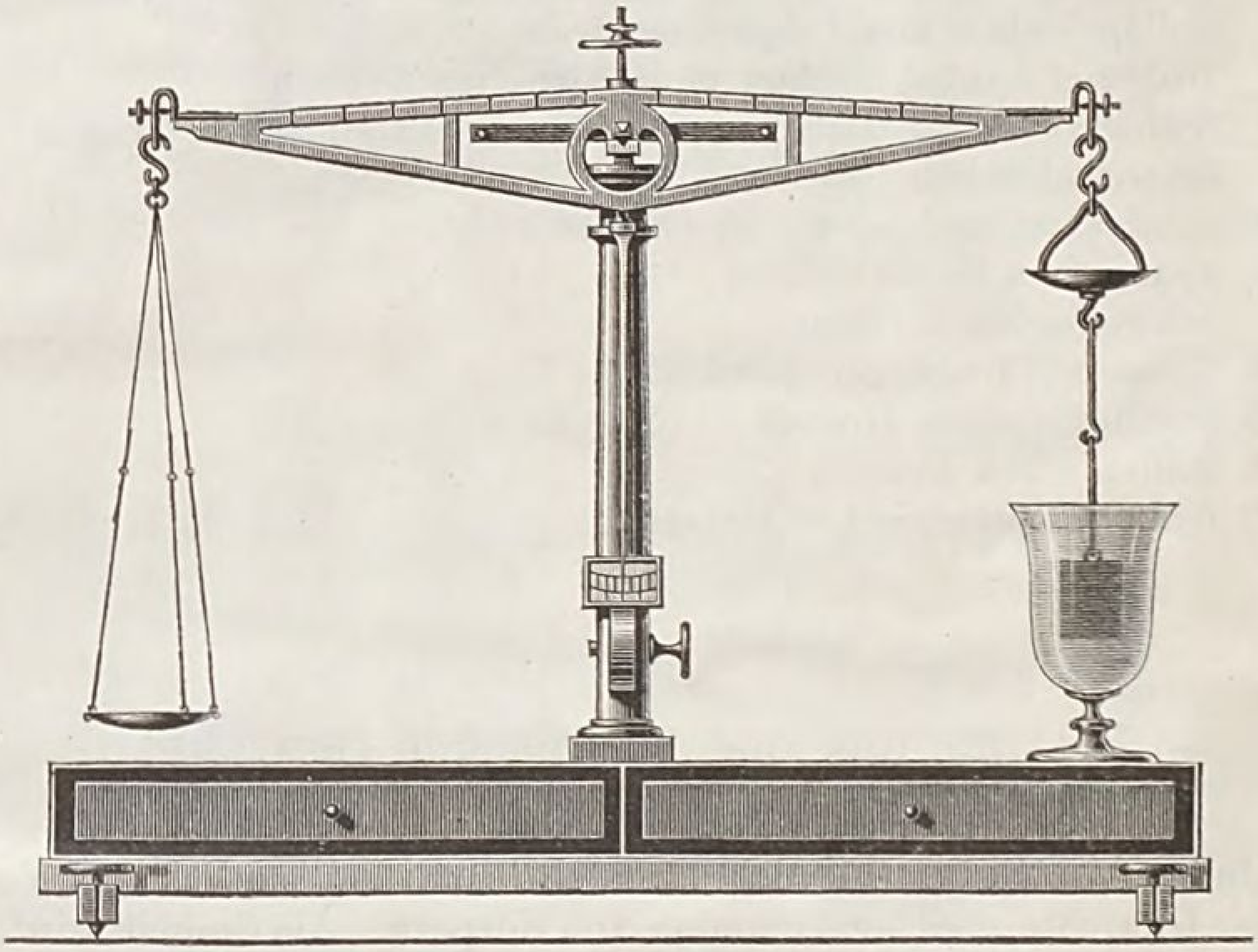
a) vermittelst der hydrostatischen Wage.

Nach dem archimedischen Princip verliert jeder Körper, welcher in einer Flüssigkeit gewogen wird, gerade so viel von seinem absoluten Gewicht, als das Volum der Flüssigkeit wiegt, welches der Körper verdrängt. Die Bestimmung wird mit der Wage, Fig. 16 (a. f. S.), ausgeführt. Man bestimmt zunächst mittelst der im Gleichgewicht befindlichen Wage das Gewicht

[1]) Man unterscheidet von dem specifischen Gewicht die Dichtigkeit eines Körpers; beide Grössen werden durch dieselbe Zahl ausgedrückt, aber die Einheit des specifischen Gewichts ist das Gewicht, die Einheit der Dichtigkeit die Masse der Volumeinheit Wasser oder Luft.

des in der Luft befindlichen Körpers und dann das des Körpers, wenn er sich in ausgekochtem destillirtem Wasser befindet. Der Körper wird dazu vermittelst eines Haares oder eines feinen Platindrahtes, dessen Gewicht

Fig. 16.



bekannt, an die kürzere Wagschale befestigt. Es sei z. B. das Gewicht des Drahtes = 0·073 g, das eines an diesem Draht befestigten Stückes Blei sammt dem Draht = 23·698 g und das Gewicht dieses Bleistückes, als dasselbe mit einem Theile des Drahtes in Wasser schwebte, = 21·612 g. Dann wiegt das Blei 23·698 — 0·073 = 23·625 g und ein dem Blei gleiches Volum Wasser 23·698 — 21·612 = 2·086 g. Es ist also das specifische Gewicht des Bleis $= \frac{23 \cdot 625}{2 \cdot 086} = 11 \cdot 325$.

Der Gewichtsverlust des bei dieser Bestimmung in das Wasser eintauchenden Drahtes bringt, wenn das Gewicht desselben gegen das des angewandten Körpers verschwindend klein ist, keinen zu berücksichtigenden Fehler hervor. Dagegen ist sorgfältig darauf zu achten, dass keine Luftblasen dem Körper anhängen, und diese eventuell mittelst eines Pinsels oder durch Erwärmen der Flüssigkeit zu entfernen.

Ist der zu untersuchende Körper leichter als Wasser, so wird er an ein Metallstück, dessen Gewicht in Wasser und Luft bekannt ist, befestigt und nun der Gesammtgewichtsverlust in Wasser bestimmt. Zieht man davon denjenigen des angewandten Metallstückes ab, so hinterbleibt der des zu untersuchenden Körpers.

In ähnlicher Weise verfährt man auch, wenn das specifische Gewicht eines pulverförmigen Körpers bestimmt werden soll. Man hängt an das Häkchen der kürzer hängenden Wagschale mittelst eines feinen Drahtes einen kleinen Eimer von Glas oder Metall, dessen Gewicht in Luft und Wasser bekannt ist, bestimmt das absolute Gewicht der zu untersuchenden

Substanz und den Gesammtgewichtsverlust des Eimers und der Substanz in Wasser. Aus diesen Daten lässt sich das specifische Gewicht berechnen.

Da bei pulverförmigen Substanzen leicht Luft in den Zwischenräumen hängen bleibt, ist es meist nöthig, die Flüssigkeit zu erwärmen oder unter die Glocke der Luftpumpe zu bringen. Noch einfacher und zweckmässiger ist es, die Luftbläschen durch Umrühren mit einem Platindraht zu entfernen. Sollte es dabei vorkommen, dass die Luftblasen von dem Pulver mit in die Höhe nehmen und dadurch das Gewicht der in dem Eimer enthaltenen Substanz verringern, so trocknet man nach dem Wiegen in Wasser den Eimer mit der Substanz und bestimmt erst nachträglich das Gewicht in Luft. Manche Körper, wie z. B. Krystalle, haben zuweilen im Innern Höhlungen, so dass ihr specifisches Gewicht leicht zu niedrig gefunden wird. Es ist deshalb besser, solche Substanzen nicht in ganzen Stücken, sondern in Form von feinem Pulver anzuwenden.

Bei Körpern, welche sich in Wasser lösen, wendet man andere Flüssigkeiten an, in welchen sich der Körper nicht löst, meistens Alkohol, Terpentinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff oder auch fettes Oel. Das wie oben berechnete Resultat wird dann mit dem specifischen Gewichte dieser Flüssigkeit multiplicirt. Ist der Körper in allen Flüssigkeiten löslich, so muss man eine concentrirte Lösung desselben anwenden.

b) mittelst des Nicholson'schen Aräometers.

Diese Bestimmung ist wenig genau und wird meistens nur auf Reisen zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Mineralien angewandt. An einen hohlen Glas- oder Metallkörper B, Fig. 17, schliesst sich oben ein sehr dünner Hals an, auf welchem sich eine Marke o befindet, und auf diesem sitzt ein Teller. Unten ist ein Körbchen angehängt, welches hinreichend schwer ist, um den Apparat im stabilen Gleichgewicht schwimmend zu erhalten. Unbeschwert sinkt der Körper B nicht bis zur Marke o in Wasser ein; es sei dazu das Auflegen von A Gewichtseinheiten auf den Teller nöthig. Man bringt nun statt des Gewichts A die zu untersuchende Substanz auf den Teller, legt so viel Gewichtseinheiten — es seien dieselben $= E$ — dazu, dass der Körper B wieder bis zur Marke einsinkt, und bringt nun die Substanz in den Eimer C. Dann muss man noch D Gewichtseinheiten auf den Teller legen, bis das Aräometer wieder bis zur Marke einsinkt. Es ist dann das absolute Gewicht $= A - E$ und der Gewichtsverlust, also das Gewicht des dem zu untersuchenden Körper gleichen Volums Wasser $= D$, mithin das specifische Gewicht $= \frac{A - E}{D}$.

Fig. 17.



c) vermittelst eines Pyknometers.

Das Princip dieser Methode ist, den Inhalt eines Fläschchens durch Auswiegen mit Wasser (es fasse

A g) zu bestimmen, darauf eine gewogene Menge der zu untersuchenden Substanz ($= B$ g) hineinzubringen und nun den Inhalt des Fläschchens ($= C g$ [1]) aufs Neue zu ermitteln. Das Fläschchen enthält jetzt die zu untersuchende Substanz und genau so viel weniger Wasser, als dem Volum des hineingebrachten Körpers entspricht. Das Gewicht eines dem Volum des festen Körpers gleichen Volums Wasser ist also $A - (C - B)$, mithin ist das specifische Gewicht $= \frac{B}{A - (C - B)} = \frac{B}{A + B - C}$.

Zur Ausführung benutzt man eines der in Fig. 18, 19 und 20 abgebildeten Fläschchen. Bei dem Fläschchen Fig. 18 hat der Stopfen eine


Fig. 18.


Fig. 19.

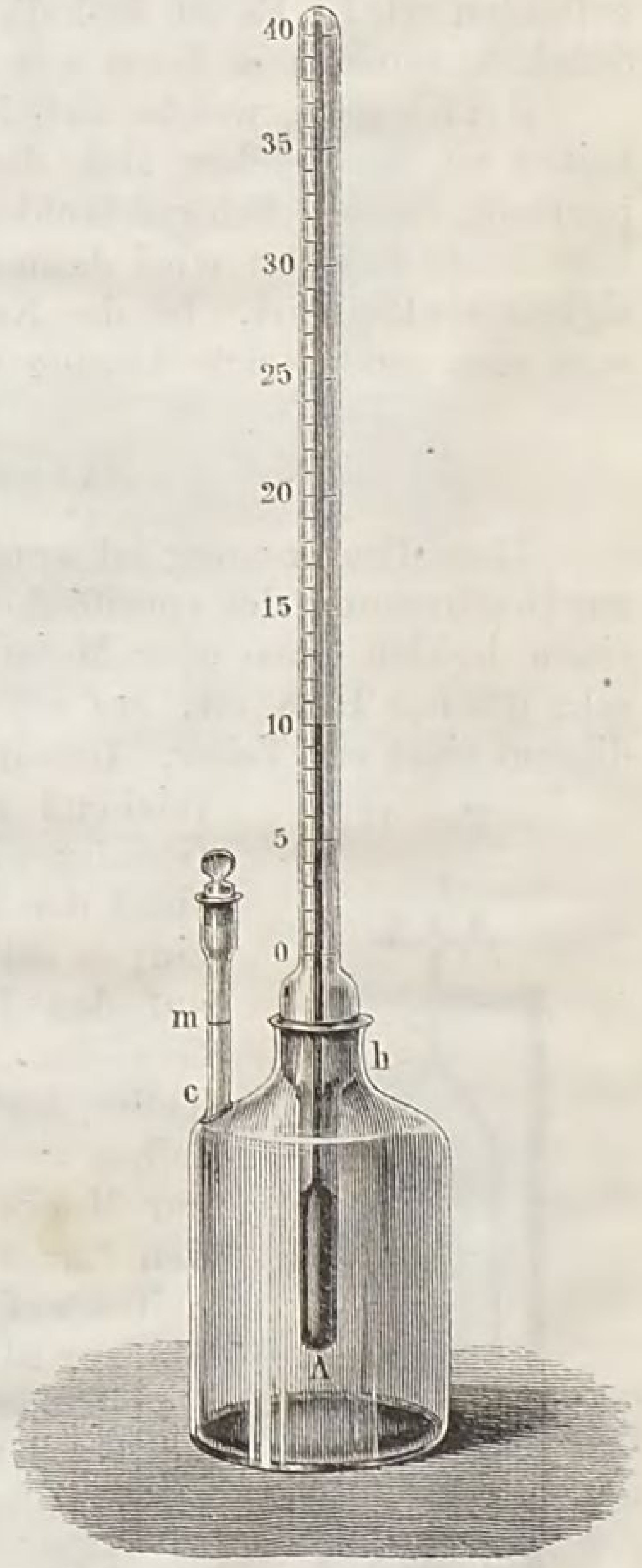


Fig. 20.

feine Oeffnung, durch welche beim Einsetzen desselben die überschüssige Flüssigkeit aus dem ganz gefüllten Fläschchen entweichen kann, bei dem Fläschchen Fig. 19 ist dies dadurch ermöglicht, dass der Stopfen etwas conisch ist, und das Fläschchen Fig. 20 wird bis zur Marke *m* gefüllt. Es wird zuerst das absolute Gewicht des durch Erwärmen und Aussaugen völlig getrockneten Gläschens bestimmt und darauf dasselbe mit luftfreiem, ausgekochtem Wasser (vergl. S. 237) von genau bekannter Temperatur gefüllt gewogen. Am bequemsten ist das Fläschchen Fig. 20, da das in demselben befindliche Thermometer die Temperatur des Wassers genau angibt. Das Gewicht der Substanz wird in dem wieder getrockneten Fläschchen selbst bestimmt, die Substanz dann mit Wasser übergossen, durch Verdünnen der äusseren Luft oder durch Kochen alle etwa in den Zwischenräumen der Substanz befindlichen Luftbläschen entfernt, das Fläschchen ganz mit Wasser gefüllt und wieder gewogen. Es sei z. B.

[1]) D. h. also das Gewicht der Substanz und das Gewicht des Wassers.

das Gewicht des leeren Fläschchens 14·203
„ „ des mit Wasser gefüllten Fläschchens bei 15° . . . 36·413
„ „ des trockenen Fläschchens mit dem zu untersuchenden Mineral 18·703
„ „ des Fläschchens mit Wasser und Mineral bei 15° . 39·713

Dann beträgt das Gewicht des Minerals 18·703 — 14·203 g = 4·500 und das des verdrängten Wassers

$$= 36·413 - (39·713 - 4·5) = 40·913 - 39·713 = 1·20.$$

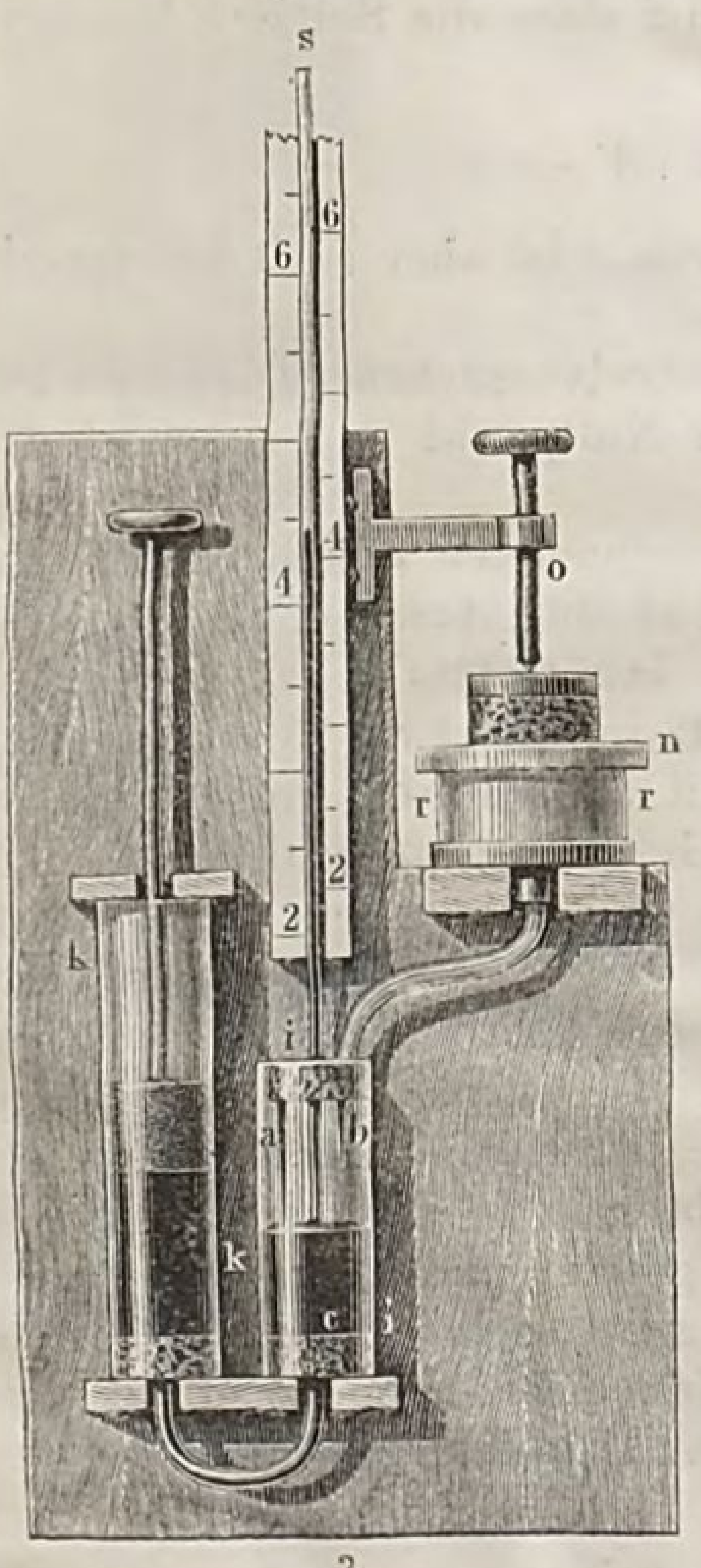
Das specifische Gewicht ist also $= \frac{4·5}{1·2} = 3·7.$

Ist der Körper in Wasser löslich oder wird er davon zersetzt, so nimmt man, wie S. *139*, statt desselben Terpentinöl, Benzol u. s. w. oder auch eine gesättigte Lösung des Körpers.

d) vermittelst eines Volumenometers.

Das Princip dieser Bestimmung ist, das Gewicht eines Körpers und das dem seinen gleiche Volum Luft zu bestimmen. Aus letzterem lässt sich dann leicht das entsprechende Gewicht Wasser berechnen und dadurch das specifische Gewicht erhalten. Diese Methode ist besonders für solche Körper, welche von Wasser und anderen Flüssigkeiten leicht zersetzt werden, anwendbar. Zur Ausführung derselben dienende Apparate sind von Persoz, Say, Leslie, Kopp, Regnault und in neuester Zeit von Rüdorff angegeben. Wir wollen den Apparat von Kopp und von Rüdorff näher betrachten. Kopp's Apparat ist in Fig. 21 abgebildet. Die cylindrische, oben und unten mit Kork lufdicht verschlossene Glasröhre *ii* steht unten durch ein gebogenes engeres Röhrchen mit dem Glascylinder *k*, oben durch ein Glasrohr mit dem Glasgefäss *rr* in Verbindung und enthält in ihrer Mitte das verticale engere Glasrohr *s*, welches, unten und oben offen, fast bis auf den Boden des Cylinders *i* hinabreicht. Der Glascylinder *r*, dessen oberer ziemlich breiter Rand sorgfältig abgeschliffen ist, kann mit einer (angefetteten) Glasplatte, die durch eine Schraube *o* aufgedrückt wird, luftdicht verschlossen werden und enthält ein zunächst noch leeres Platingefäss. Der untere Theil von *i* und *k* enthält Quecksilber, welches beim Aufziehen des in *k* befindlichen Kolbens aus *i* nach *k* hinüber-

Fig. 21.



$\frac{2}{5}$

tritt, so dass sich der obere Theil von i und ebenso r durch die Steigröhre s mit Luft von atmosphärischer Dichtigkeit füllt. Beim Niederdrücken des Kolbens wird dies unter Atmosphärendruck stehende Volum V comprimirt und zwar wenn der Quecksilberspiegel in i eben die Spitze a berührt, um den Rauminhalt v, zwischen c und a, während das Quecksilber in dem Steigrohr s um die Höhe h über das Niveau des Quecksilbers in i gestiegen ist. Ist nun der Barometerstand $= b$, die Höhe der Quecksilbersäule in $s = h$, so ergibt sich die Gleichung:

$$v : V = h : b + h \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

Wiederholt man nun denselben Versuch, nachdem man n g Wasser in das vorher erwähnte Platingefäss eingefüllt hat, so wird in s eine Quecksilbersäule h' gehoben sein, wenn das Quecksilber in i bis zur Spitze a hinaufgepresst worden ist, und daraus ergibt sich die Gleichung:

$$v : V - n = h' : b + h' \quad \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

Da nun die Werthe von h, h' und b bekannt sind, so ergeben sich aus den Gleichungen 1) und 2) die Werthe von v und V. Es ist nun leicht, das Volumen x eines beliebigen, auch pulverförmigen Körpers zu bestimmen. Man bringt denselben in das Platingefäss r und wiederholt den Versuch ganz in der angegebenen Weise. Ist dann B der Barometerstand, H die Höhe, bis zu welcher die Quecksilbersäule in s über die Spitze a gehoben ist, wenn das Quecksilber in i oben die Spitze a berührt, so gilt die Gleichung:

$$B + H : B = V - x : V - x - v,$$

aus welcher sich x berechnen lässt. Durch x ist aber auch das specifische Gewicht gegeben.

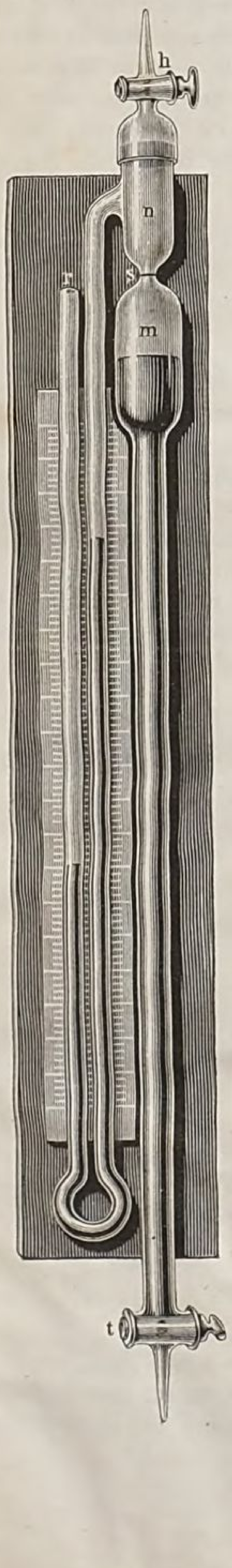
Die zweite Drahtspitze b dient zu Controlversuchen. Die (etwa 16 Zoll lange) Steigröhre s hat zwei Scalen, der Nullpunkt der einen ist a, der der anderen b.

Das ganz aus Glas bestehende Volumenometer von Rüdorff[1]) stellt Fig. 22 dar. Die beiden Gefässe n und m sind durch einen engen Hals, welcher die Marke s trägt, verbunden. Das Gefäss n hat etwa 25, das Gefäss m 40 cbcm Inhalt. Letzteres läuft in ein etwa 65 mm langes und 10 mm dickes Glasrohr aus, welches mit dem Hahn t verschliessbar ist. Eine Kappe mit Glashahn h ist auf das Gefäss n aufgeschliffen. In dieses passt ein kurzes, einerseits geschlossenes Glasrohr, welches zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz dient. Zur Anstellung eines Versuchs wird das Manometer r zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt und ebenso das Gefäss m nebst Rohr bis in das Gefäss n. Durch momentanes Oeffnen des Hahnes t wird die Spitze mit Quecksilber gefüllt und dieses bis zur Marke s abgelassen. Hierauf wird das leere Glasrohr in das Gefäss n gebracht, die Kappe bei geöffnetem Hahn h fest aufgesetzt und letzterer geschlossen. Durch vorsichtiges Drehen des Hahnes t wird so lange Quecksilber in ein untergestelltes Gefäss gelassen, bis das Manometer eine Verminderung des Drucks von etwa $1/2$ Atmosphäre anzeigt. Das Volumen des abgelassenen

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 249. Der Apparat wird von dem Glasbläser Herrn Fr. Müller in Berlin angefertigt.

Quecksilbers wird am besten aus dem Gewicht desselben berechnet. Nachdem der Stand des Manometers genau notirt ist, wird ein zweiter Versuch in derselben Weise gemacht, nur wird das Glasrohr in n mit der zu untersuchenden Substanz, deren Gewicht vorher ermittelt ist, gefüllt. Hierbei ist darauf zu achten, dass der Stand des Quecksilbers im Manometer genau derselbe ist, wie im ersten Versuch, so dass also der Druck im Inneren des Apparats in beiden Versuchen gleich ist. Aus zwei solchen zusammengehörenden Versuchen lässt sich das Volumen der verdrängten Luft berechnen.

Fig. 22.



Bezeichnet man den Abstand der Quecksilberoberflächen im Manometer mit m, den von einem Barometer abgelesenen Luftdruck mit b, so ist $b - m = d$ der Druck, unter welchem sich die Luft im Apparat befindet. Ferner sei q das Volumen des im ersten, q' das Volumen des im zweiten Versuch abgelassenen Quecksilbers. Mit v und v' sei das gesammte Volum der Luft im ersten und zweiten Versuch bezeichnet. Das Volumen des Röhrenabschnittes, in welchem das Quecksilber in dem einen Manometerschenkel steigt, sei x, dann verhält sich

$$1)\quad v : v + q - x = b - m : b$$
$$2)\quad v' : v' + q' - x = b - m : b.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt, wenn man schliesslich $b - m = d$ setzt:

$$v - v' = \frac{(q - q')\,d}{m}.$$

$v - v'$ ist aber das Volum des zu untersuchenden Körpers. Es lässt sich dieses also aus den Werthen q, q', m und b berechnen.

Andere Methoden zur Bestimmung des specifischen Gewichts, die wir hier nur ganz kurz anführen können, sind folgende:

H. Schiff[1]) bringt in eine cylindrische, in Cubikcentimeter getheilte Glasröhre eine den zu untersuchenden Körper nicht lösende Flüssigkeit bis zu einem Theilstrich, dann eine gewogene Menge der Substanz und beobachtet nun die Volumzunahme. A. Meyer[2]) lässt mittelst eines gleichschenkligen Hebers einen Theil des in einem Gefäss enthaltenen Wassers ausfliessen, wenn der Heber nicht mehr fliesst, den zu untersuchenden Körper eintauchen und misst die Menge des dann

[1]) Ann. Chem. Pharm. **107**, 59; auch G. Osann, Pogg. Ann. **106**, 334. — [2]) Compt. rend. **47**, 999.

durch den Heber abfliessenden Wassers. Eine ähnliche Methode für technische Zwecke beschreibt H. Schwarz [1]). A. Gadolin [2]) bringt auf die beiden von dem Aufhängepunkt aus eingetheilten Arme eines Wagebalkens an dünnen Fäden zwei Körper, einen, von welchem das specifische Gewicht bekannt, und einen anderen, von welchem es bestimmt werden soll, verschiebt diese Körper bis zur Herstellung des Gleichgewichts, lässt sie dann ins Wasser tauchen und verschiebt wieder bis zur Horizontalstellung des Balkens. Aus der Grösse dieser Verschiebungen lässt sich dann das specifische Gewicht bestimmen. R. Wagner [3]) beschreibt eine Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichts für technische Zwecke.

Correction auf 4° C. und auf den leeren Raum.

Bei den unter a) und c) angegebenen Methoden sind häufig Correctionen auszuführen, ohne welche dieselben, namentlich bei der specifischen Gewichtsbestimmung kleiner Körper ganz falsche Resultate geben. Zunächst ist bei der Bestimmung nach c) darauf Rücksicht zu nehmen, dass bei der Wägung des Pyknometers mit Wasser und mit Substanz + Wasser das Wasser beide Male genau dieselbe Temperatur haben muss. Ist dies nicht der Fall, so hat man folgende Rechnung auszuführen. Es sei für eine ausgeführte Wägung die Temperatur und Dichtigkeit des Wassers t und q, das gefundene Nettogewicht des Wassers p und die entsprechenden Grössen für eine andere Temperatur t', q' und p' [4]). Dann ist $p' = p\,\frac{q'}{q}\cdot$ Dabei ist die Ausdehnung des Gefässes noch nicht berücksichtigt. Ist β der Ausdehnungscoëfficient des Glases, so wird das Volum im Verhältniss $1 + 3\beta\,(t' - t)$ grösser, wobei man für gewöhnlich

$$3\beta = \frac{1}{40\,000}$$

setzen kann; es ist daher

$$p' = p\,[1 + 3\beta\,(t' - t)]\,\frac{q'}{q}\cdot$$

Es sei nun das specifische Gewicht eines festen Körpers ausgeführt und zwar seien t, q die Temperaturen und das specifische Gewicht bei der Wägung des Pyknometers mit Wasser allein, t', q' bei der Wägung mit Wasser und Körper, m das Gewicht des Körpers in der Luft, p das Gewicht des mit Wasser gefüllten Gefässes, p' das Gewicht des mit Wasser und dem Körper gefüllten Gefässes, π das (ungefähre) Gewicht des leeren Gefässes, so ist das scheinbare Gewicht w des dem Körper gleichen Volums Wasser:

$$w = m + p - p' + (p - \pi)\,[q' - q + 3\beta\,(t' - t)].$$

1) Dingl. pol. J. **149**, 448. — 2) Pogg. Ann. **106**, 213; J. pr. Chem. **77**, 504. — 3) Arch. Pharm. [2] **99**, 280. — 4) Das specifische Gewicht des Wassers q für verschiedene Temperaturen ist in der Tabelle S. 159 (bei 4° = 1) angegeben.

Wird darin $q' = q$ und also auch $t' = t$, so erhält man natürlich wie vorhin für w den einfachen Ausdruck

$$w = m + p - p'.$$

Das so gefundene specifische Gewicht ist noch auf Wasser von 4⁰ C. und auf den leeren Raum zu reduciren. Wir haben dafür die Formel:

$$S = \frac{m}{w}(q - c) + c,$$

worin S das wahre specifische Gewicht, $\frac{m}{w}$ das wie vorhin [nach a) oder c)] gefundene specifische Gewicht, q die Dichtigkeit des Wassers, welches zur Beobachtung diente und c das specifische Gewicht der Luft, für welches man den mittleren Werth $c = 0{\cdot}0012$ setzen kann, bedeuten. Der Einfluss des Gewichtsverlustes in der Luft verschwindet, sobald die Dichtigkeit $= 1$ ist und wird desto grösser, je leichter oder je dichter der untersuchte Körper ist. Bei dem Platin erreicht er den Werth 0·024. Es gilt dies auf Wasser von 4^0 bezogene specifische Gewicht des Körpers (S) für die Temperatur t, welche der feste Körper besass. Um das specifische Gewicht für eine andere Temperatur, z. B. für 0^0 (S_0), zu finden, muss der cubische Ausdehnungscoefficient 3β bekannt sein. Nach dem Vorhergehenden ist dies specifische Gewicht dann

$$S_0 = S(1 + 3\beta t).$$

Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten.

Diese geschieht am einfachsten und genauesten in der Weise, dass man ein Volum der zu untersuchenden Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Wasser vergleicht. Man benutzt dazu ein Gefäss, wie es in Fig. 23 (a. f. S.) oder wenn grössere Mengen zur Verfügung stehen, ein solches wie es in Fig. 24 (a. f. S.) abgebildet ist. Das Gefäss wird leer, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und mit Wasser bis zur Marke gefüllt gewogen. Ist die Tara $= A$, das Gewicht des Gefässes mit Flüssigkeit $= B$, und mit Wasser $= C$, so hat man für das specifische Gewicht den Ausdruck:

$$S = \frac{B - A}{C - A}.$$

Es müssen dabei Wasser und Flüssigkeit genau die gleiche Temperatur haben (welche man neben dem specifischen Gewicht angibt) und das Wasser muss durch Auskochen völlig von Luft befreit sein (vgl. S. 237).

Zur Ausführung wird das Fläschchen zuerst durch Erhitzen und Aussaugen vermittelst eines Glasrohres sorgfältig getrocknet, und nachdem es erkaltet, gewogen. Beim Eingiessen der Flüssigkeit fasst man es ganz oben an und senkt es in Wasser von der betreffenden Temperatur. Sehr zweckmässig ist zum Füllen wie Entleeren eine in Fig. 25 (a. f. S.) abgebildete Kautschukpipette. Um ein genaues Einstellen auf die Marke zu

ermöglichen, füllt man das Gefäss bis über dieselbe, und entfernt dann durch Aufsaugen in einem zusammengedrehten Streifen Filtrirpapier die

Fig. 23.

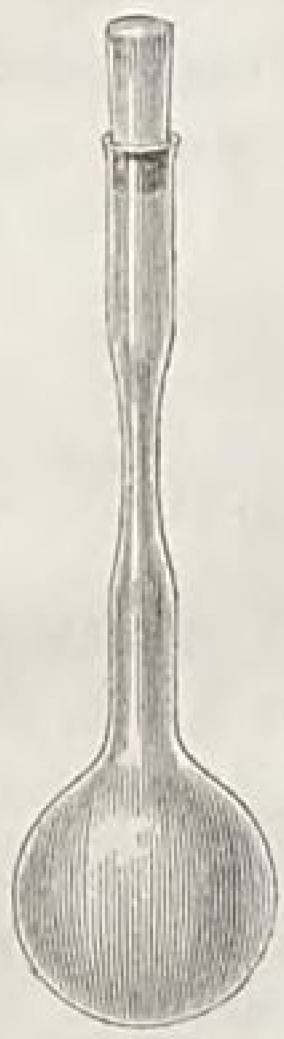
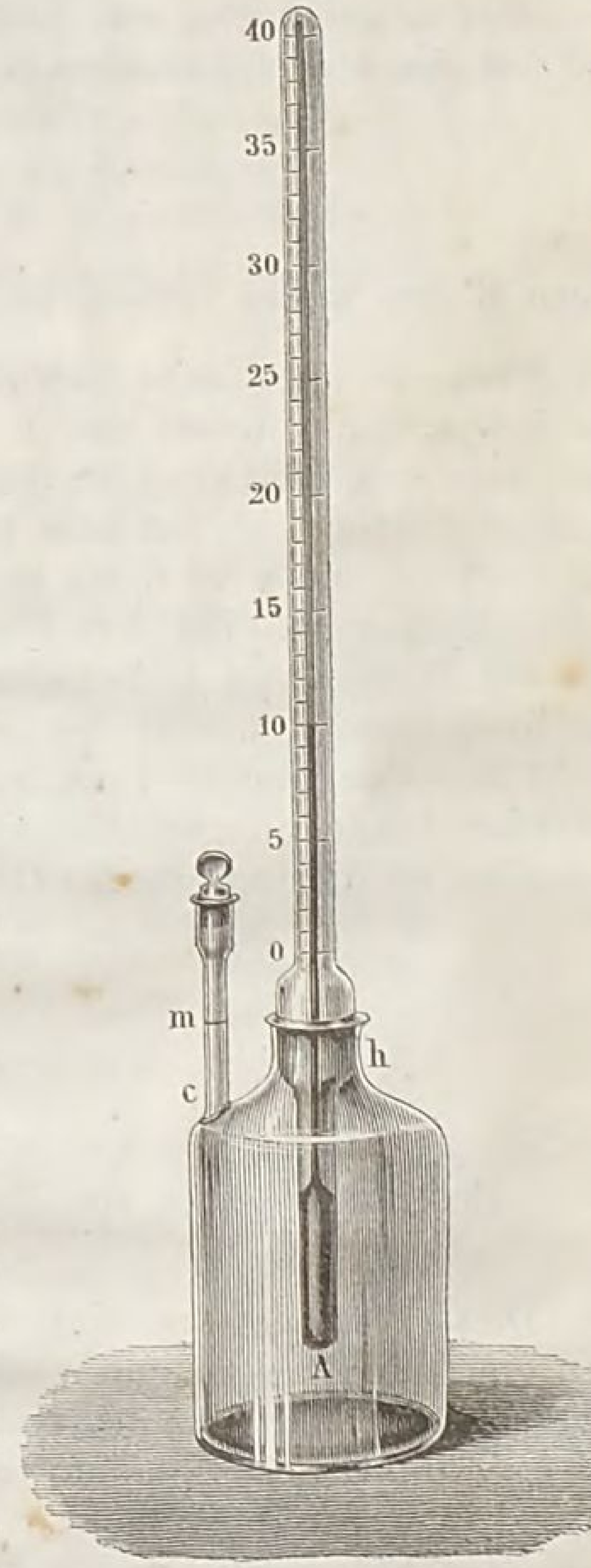


Fig. 25.



Fig. 24.



überschüssige Flüssigkeit. Die Reduction des specif. Gewichts auf Wasser von 4⁰ und auf den leeren Raum wird, wie S. *145* angegeben, ausgeführt. Setzt man das reducirte specifische Gewicht $= S$, so ist dies also mit Beibehaltung der früheren Zeichen: $S = \frac{B - A}{C - A}(q - c) + c$. Eine Reduction des Volums der zu untersuchenden Flüssigkeit auf 0^0 ist natürlich nur dann möglich, wenn der Ausdehnungscoefficient derselben bekannt ist.

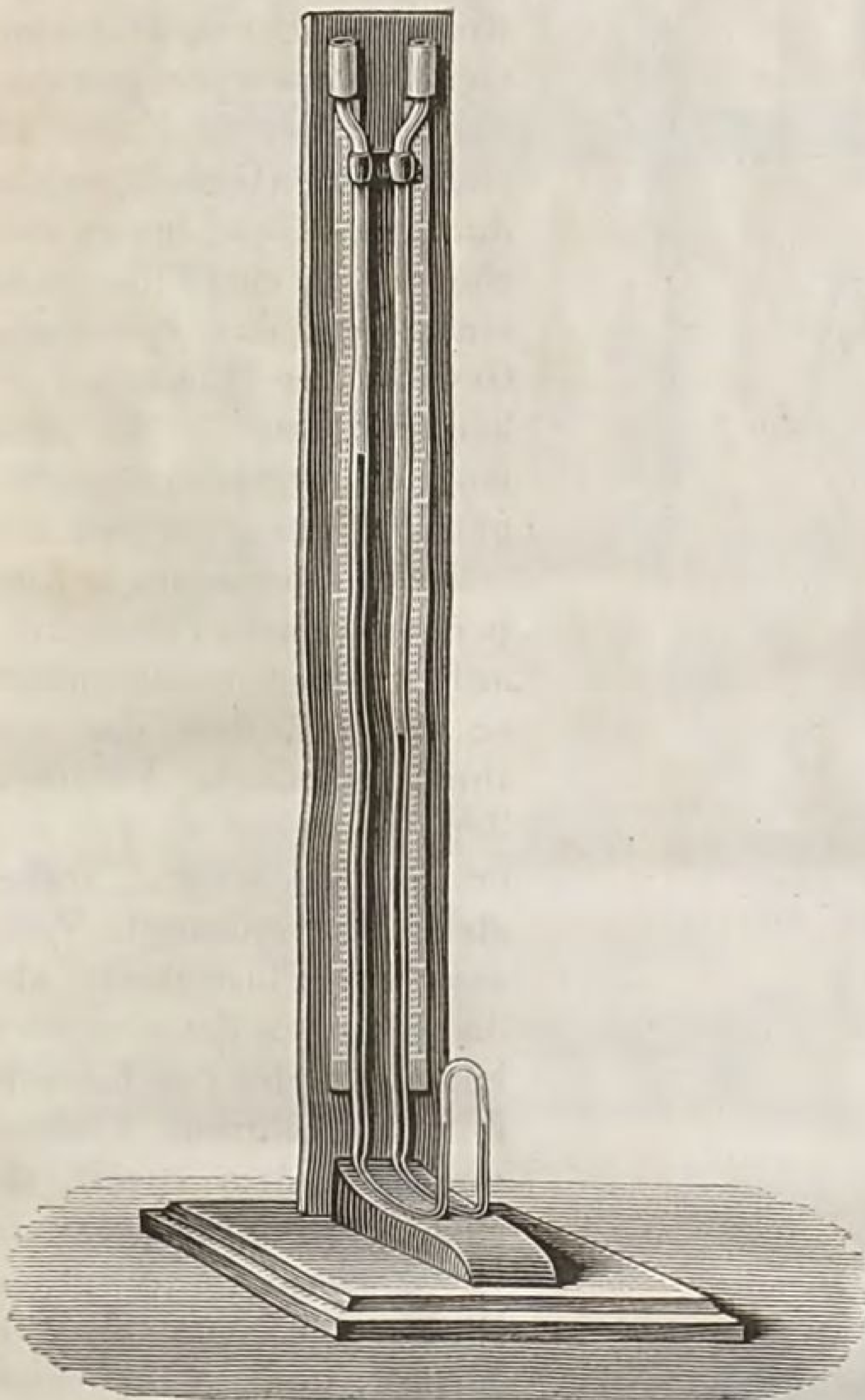
Eine andere Methode beruht darauf, dass in zwei communicirenden Röhren die Höhen verschiedener Flüssigkeiten sich umgekehrt wie ihr specifisches Gewicht verhalten. In die, wie Fig. 26 zeigt, gebogene Glasröhre wird in den einen Schenkel Wasser und zugleich in den anderen die zu untersuchende Flüssigkeit gegossen. Man erhält so zwei durch eine Luftschicht getrennte Flüssigkeitssäulen. Regulirt man nun die Flüssigkeitsmengen so, dass das Niveau derselben in den umgebogenen Röhrenschenkeln gleich hoch und bei dem Nullpunkt der Theilung steht, so sind die Höhen der Flüssigkeit in den senkrechten Röhren ihrem specifischen Gewicht umgekehrt proportional. Bedeutet also h die Höhe der Wassersäule, h' die der Flüssigkeit und s das specif. Gewicht der Flüssigkeit, so ist:

$$h : h' = s : 1 \qquad s = \frac{h}{h_1}$$

Eine noch bequemere Form des Apparates zeigt Fig. 27 (a. S. *148*). Die senkrechten Glasröhren tauchen unten in Bechergläser, von denen das

eine mit Wasser, das andere mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist, und stehen oben mit einer kleinen, durch einen Hahn abzusperrenden Luftpumpe in Verbindung. Pumpt man bei geöffnetem Hahn durch Heraufziehen des Kolbens etwas Luft aus, so werden die Flüssigkeiten durch den äussern Luftdruck zu Höhen emporgedrückt, die ihrem specifischen Gewicht umgekehrt proportional sind. Man erhält also nach der vorigen Gleichung das specifische Gewicht.

Fig. 26.



Eine dritte Methode beruht, wie die Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper, auf dem archimedischen Princip. Die Gewichtsverluste, welche ein und derselbe Körper beim Wägen in zwei verschiedenen Flüssigkeiten zeigt, drücken danach die Gewichte gleicher Volume dieser Flüssigkeiten aus. Ist also der Gewichtsverlust eines Körpers in Wasser G in einer anderen Flüssigkeit G_1, so ist das specifische Gewicht:

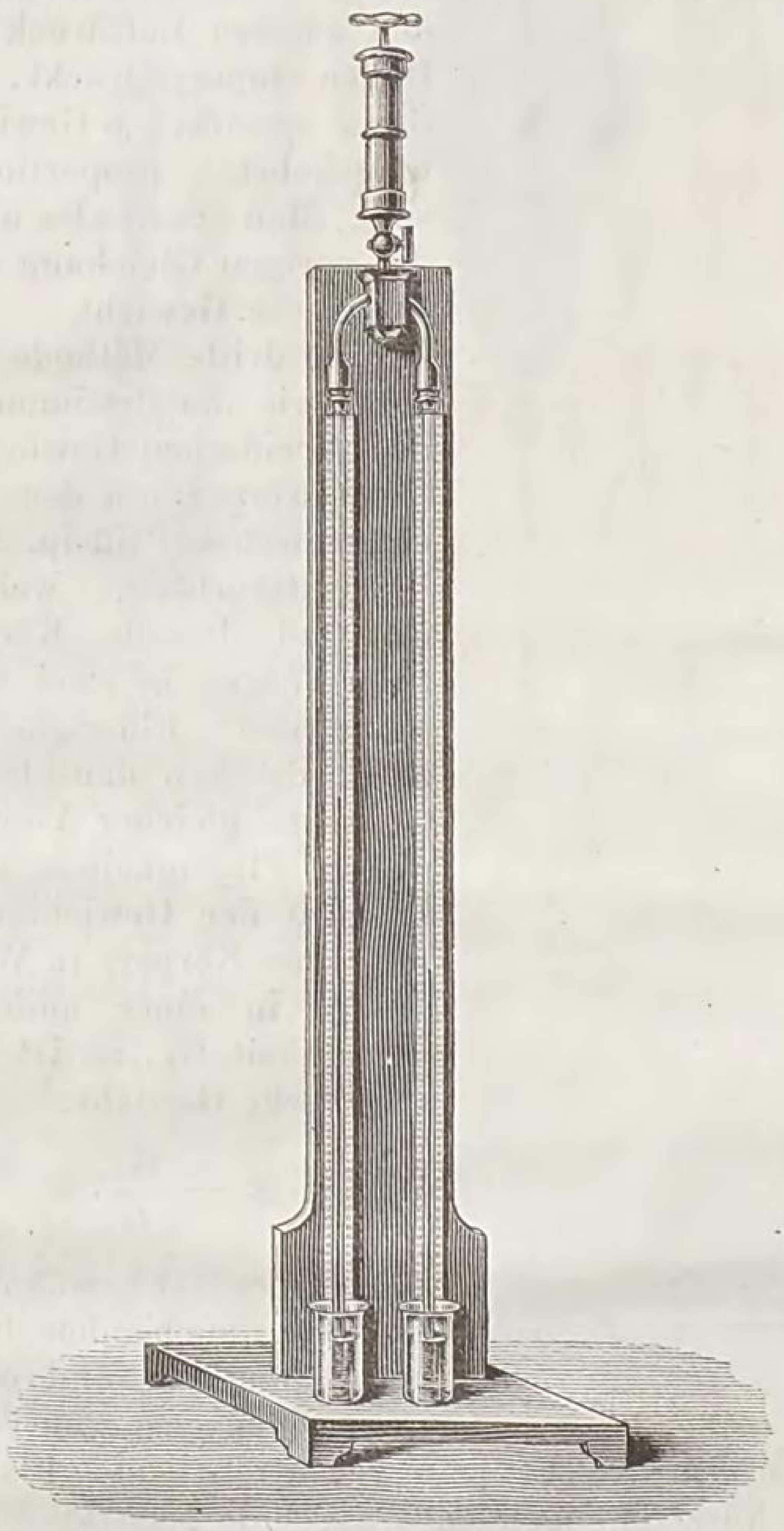
$$S = \frac{G_1}{G}.$$

Man benutzt gewöhnlich als einzutauchenden Körper eine unten und oben zugeschmolzene, zum Theil mit Quecksilber gefüllte Glasröhre, welche man vermittelst eines Platindrahtes an das Häkchen der kürzer hängenden Wagschale befestigt.

Um nach diesem Princip rasch das specifische Gewicht von Flüssigkeiten bestimmen zu können, wendet Mohr die Wage, Fig. 28 (a. S. *149*), an. An dem einen Arm derselben hängt mittelst eines feinen Platindrahtes das oben besprochene Senkgläschen A. Dieser Arm ist in zehn gleiche Theile getheilt, auf welchen zwei aus Messingdraht verfertigte Gewichte P, welche genau so viel wiegen, wie der Gewichtsverlust v des Senkgläschens A in Wasser beträgt, sowie zwei kleinere Häkchen p und p' aufgesetzt werden können, welche $^1/_{10}\ v$ und $^1/_{100}\ v$ wiegen. Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes bringt man die Flüssigkeit in C und hängt die Gewichtshaken so an, dass der Wagebalken bei ganz untergetauchtem Senkgläschen vollkommen horizontal steht. Als z. B. englische Schwefelsäure in C eingegossen wurde, musste man zur Herstellung des Gleichgewichtes anhängen: eines der Gewichte P bei h, eines bei 8,

das Gewicht p bei 4, das Gewicht p' bei 7. Danach war das specifische Gewicht $= v + 0{\cdot}8\,v + 0{\cdot}04\,v + 0{\cdot}007\,v = 1{\cdot}847$.

Fig. 27.



Noch einfacher wie durch die Mohr'sche Wage lässt sich das specifische Gewicht durch Aräometer bestimmen. Dies sind schwimmende Glaskörper, gewöhnlich von der in Figur 29 abgebildeten Gestalt, welche durch die Tiefe, bis zu welcher sie in eine Flüssigkeit einsinken, das specifische Gewicht der Flüssigkeit erkennen lassen. Wie dies möglich, ergibt sich aus folgenden Betrachtungen.

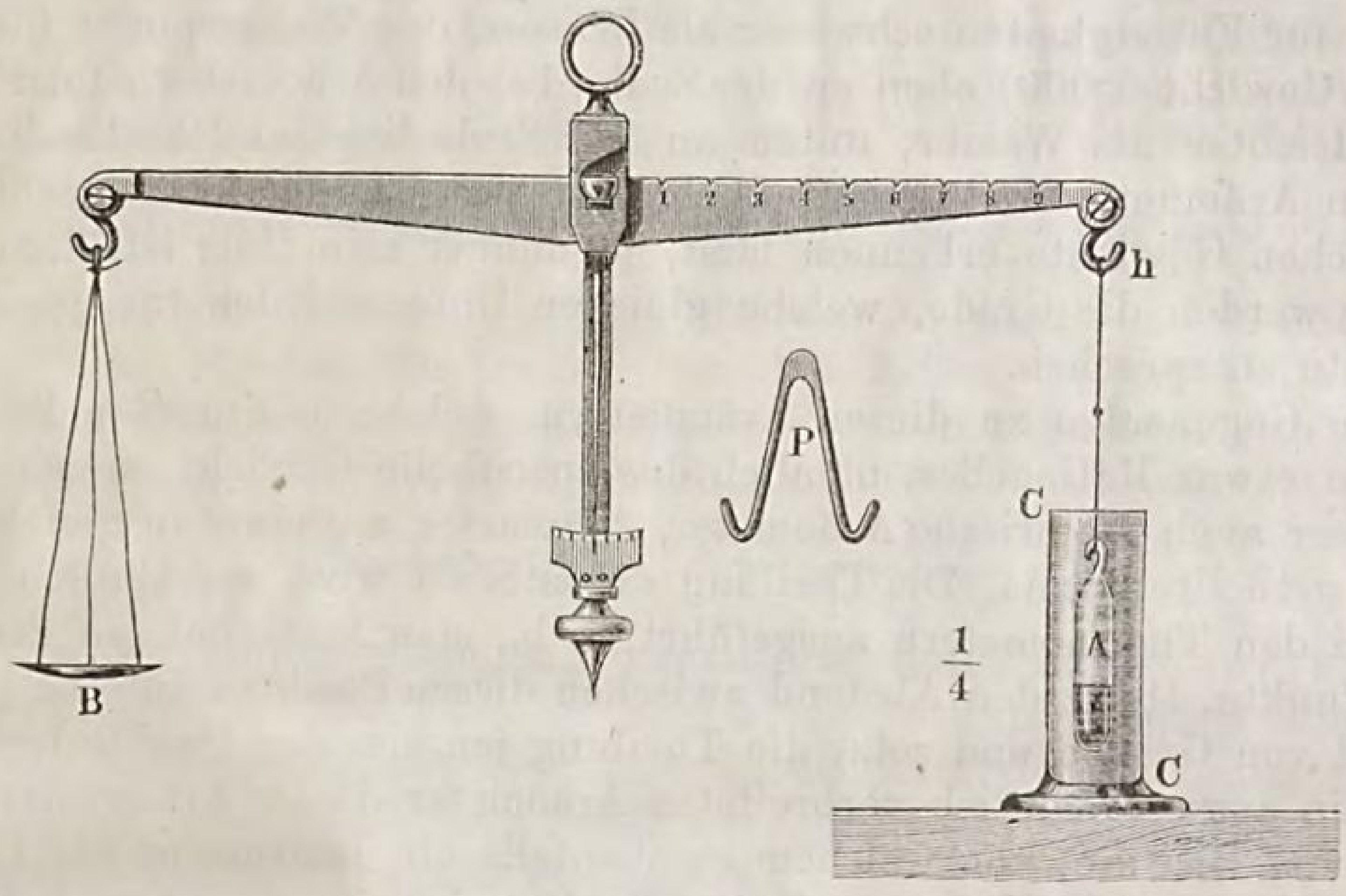
Jeder schwimmende Körper sinkt in die Flüssigkeit, auf welcher er schwimmt, so tief ein, dass das von ihm verdrängte Volumen der Flüssigkeit so viel wie er selbst wiegt. Daher steht das verdrängte Volumen der Flüssigkeit, also das Volumen des eingesunkenen Theiles des Körpers, in umgekehrtem Verhältnisse zu dem specif. Gewichte. Ein Aräometer, das 100 g wiegt, verdrängt, auf Wasser schwimmend, 100 g Wasser, und da 1 g Wasser = 1 cbcm, so verdrängt es 100 cbcm Wasser [1]). Wird dies Aräometer in eine Flüssigkeit gebracht, deren specifisches Gewicht 0·8 ist (Wasser = 1·0), so verdrängt es von dieser Flüssigkeit ebenfalls 100 g, aber 100 g dieser Flüssigkeit sind nicht 100 cbcm, sondern sind 125 cbcm (0·8 : 1·0 = 100 : 125), das Aräometer sinkt also tiefer ein, nämlich so tief, dass der eingesunkene Theil 125 cbcm beträgt. Von einer Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht 1·25 ist, wird das Aräometer nur 80 cbcm verdrängen, also weniger tief einsinken als in Wasser, da 80 cbcm der Flüssigkeit 100 g wiegen. Man misst mit einem solchen Aräometer die Volumina gleicher Gewichte der Flüssigkeiten.

Hierauf gründet sich zunächst das Volumeter von Gay-Lussac. Bezeichnen wir an einem Aräometer denjenigen Punkt der Röhre, bis zu wel-

[1]) Der Einfluss der Temperatur mag unberücksichtigt bleiben.

chem das Instrument in Wasser einsinkt, mit x und bringen nun auf der Röhre, von diesem Punkte ausgehend, eine Reihe von Theilstrichen so an, dass das Volum des Röhrenstückes, welches zwischen je zwei solcher Theil-

Fig. 28.



striche fällt, $\frac{1}{100}$ von dem in Wasser einsinkenden Volum ist, so ist offenbar das specifische Gewicht durch die Formel bestimmt:

$$s = \frac{100}{g},$$

wenn der Wasserpunkt $x = 100$ gesetzt wird. Denn sinkt z. B. das Aräometer bis zum Theilstrich 80 in eine Flüssigkeit ein, so ist dadurch angegeben, dass 80 Volumtheile dieser Flüssigkeit so viel wiegen wie 100 Volumtheile Wasser; das specif. Gewicht ist also $\frac{100}{80} = 1{\cdot}25$.

Fig. 29.



Es ist nun klar, dass man auch direct an den Hals des Aräometers, an den Stellen, bis zu denen das Instrument in Flüssigkeiten von verschiedenen specifischen Gewichten einsinkt, die betreffenden specifischen Gewichte notiren, anschreiben kann und dass man beim Gebrauche eines auf diese Weise construirten Aräometers, an der Stelle, bis zu welcher das Aräometer eingesunken ist, das specifische Gewicht der Flüssigkeit findet.

In der That werden nun Aräometer dieser Art von Mechanikern angefertigt; sie zeigen auf der Scala, welche im Halse des Instrumentes steckt, die specifischen Gewichte. Wenn ein Aräometer dieser Art gleich anwendbar sein soll für Flüssigkeiten von grösserem oder geringerem specifischen Gewichte als dem des Wassers, oder, wie man zu sagen pflegt, für Flüssigkeiten schwerer oder leichter als Wasser, so befindet sich begreiflich das specifische Gewicht des Wassers (1·000), der Wasserpunkt, in der Mitte

der Scala. Die Scala ist dann aber unbeholfen lang oder die Grade der Theilung sind sehr klein. Deshalb fertigt man für Flüssigkeiten schwerer als Wasser und für Flüssigkeiten leichter als Wasser besondere Aräometer an, ja man vertheilt die Scala für die ersteren gewöhnlich noch auf mehrere Instrumente. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass bei den Aräometern für Flüssigkeiten schwerer als Wasser, der Wasserpunkt (das specifische Gewicht 1·000) oben an der Scala, bei den Aräometern für Flüssigkeiten leichter als Wasser, unten an der Scala liegt und es leuchtet ein, dass ein Aräometer desto empfindlicher ist, desto kleinere Unterschiede im specifischen Gewichte erkennen lässt, je dünner sein Hals ist, denn desto grösser werden die Grade, welche gleichen Unterschieden im specifischen Gewichte entsprechen.

Im Gegensatze zu diesen Aräometern, welche man rationelle nennt, weil sie etwas Rationelles, nämlich das specifische Gewicht, anzeigen, hat man aber auch empirische Aräometer, Aräometer mit einer in gleich grosse Grade getheilten Scala. Die Theilung dieser Scala wird auf ähnliche Weise wie bei den Thermometern ausgeführt, d. h., man bestimmt auf der Scala zwei Punkte, theilt den Abstand zwischen diesen Punkten in eine gewisse Anzahl von Graden und setzt die Theilung jenseits der Punkte fort.

Ein ausserordentlich verbreitetes Aräometer dieser Art ist das Aräometer von Baumé, von welchem es ebenfalls ein Instrument für Flüssigkeiten schwerer als Wasser und eins für Flüssigkeiten leichter als Wasser gibt (Fig. 30 u. 31).

Fig. 30.



Fig. 31.



Die Scala für das erstere wurde von Baumé auf folgende Weise erhalten. Er senkte das Instrument in Wasser und belastete dessen Kugel durch Quecksilber oder Bleischrot, so, dass es bis zum obersten Theile des Halses einsank. Dieser Punkt wurde mit 0 bezeichnet. Er senkte dann das Instrument in eine 15procentige Kochsalzlösung (15 Kochsalz, 85 Wasser). Dieser Punkt wurde mit 15 bezeichnet. Den Abstand zwischen diesen beiden Punkten theilte er in 15 Theile oder Grade und setzte die Theilung nach unten zu in gleich grossen Graden fort.

Die Scala zu dem Instrumente für Flüssigkeiten leichter als Wasser wurde auf ganz ähnliche Weise erhalten. Baumé senkte das Instrument in eine 10 procentige Kochsalzlösung (10 Kochsalz, 90 Wasser), belastete es, dass es bis zum unteren Theile des Halses einsank, und bezeichnete den Punkt mit 0. Er brachte dann das Instrument in Wasser und erhielt so den Punkt 10. Der Abstand zwischen beiden Punkten wurde nämlich in 10 Theile getheilt, und die Graduirung wurde dann nach oben fortgesetzt. Man erkennt, dass bei dem Aräometer von Baumé für Flüssigkeiten leichter als Wasser, der Wasserpunkt mit 10 bezeichnet ist, dass es also bei diesem Instrumente keine Grade von 0 bis 10 gibt. In neuerer Zeit hat man dies wohl abgeändert, indem man auch hier den Wasserpunkt mit 0 bezeichnete.

Mittelst des Baumé'schen Aräometers erfährt man begreiflich nur, ob eine Flüssigkeit ein grösseres oder geringeres specifisches Gewicht hat, das specifische Gewicht selbst erfährt man nicht. Man hat nun aber Tabellen berechnet, die angeben, welche specifische Gewichte den verschiedenen Graden entsprechen. Die von verschiedenen Physikern berechneten Tabellen stimmen indess nicht mit einander überein; eine vielfach angegebene Tabelle ist auf die Beziehung zwischen den specifischen Gewichten und den Baumé'schen Graden gestützt, welche durch die Formeln $\frac{144}{144 - g}$ und $\frac{144}{134 - g}$ ausgedrückt wird, in denen g die Zahl der Grade bedeutet und von denen die erstere für das Aräometer zu Flüssigkeiten schwerer als Wasser, die zweite für das Aräometer zu Flüssigkeiten leichter als Wasser gilt. Mittelst dieser Formeln kann man also aus den Graden das specifische Gewicht berechnen. 60^0 B. (schwerer als Wasser) ist das specifische Gewicht 1·714, denn $\frac{144}{144 - 60} = \frac{144}{84} = 1{\cdot}714$. Nach neueren Untersuchungen, namentlich von Francoeur und von Gerlach[1]), sind diese Formeln jedoch nicht richtig, indem ihnen eine ungenaue Bestimmung des specifischen Gewichtes der Kochsalzlösung zu Grunde liegt. Es ist deshalb unten auch die von Francoeur und von Gerlach berechnete Tabelle angegeben.

Ausser von Baumé sind noch von Cartier, Richter, Beck, Brix, Balling u. A. Aräometer construirt worden. Das Aräometer von Cartier, einem Goldarbeiter, der für Baumé Aräometer zu verfertigen hatte, ist nur eine Verstümmelung des Baumé'schen. Cartier setzte den Punkt 10^0 Baumé für leichtere Flüssigkeiten $= 11^0$ Cartier und vergrösserte die Grade so, dass 15 seiner Grade gleich 16^0 Baumé sind. Das specif. Gewicht berechnet sich für dies Aräometer nach der Formel:

$$s = \frac{136{\cdot}8}{126{\cdot}1 + g}.$$

Das Aräometer von Beck[2]) sinkt bis zum Nullpunkt in Wasser von $12{\cdot}5^0$ und hat den nach oben gezählten dreissigsten Grad beim specifischen Gewicht 0·850. Es gilt für dasselbe die Formel:

$$s = \frac{170}{170 \pm g}.$$

Für das amtliche preussische Aräometer nach Brix gilt die Formel:

$$s = \frac{400}{400 \pm g}.$$

Für das Aräometer nach Twaddle

$$s = \frac{\frac{g}{2} + 100}{100}.$$

[1]) Dingl. polyt. J. **176**, 444; **181**, 358 und besonders **198**, 313. — [2]) Trommsdorff, J. Pharm. **9**, 17.

Dieses Instrument, welches in England sehr gebräuchlich ist, wird Hydrometer genannt und enthält 200 Grade. Um die Grade möglichst gross zu machen, ohne die Handlichkeit des Apparates zu beeinträchtigen, ist die Scala auf sechs einzelne Apparate vertheilt, von 0^0 bis 30^0, von 30^0 bis 60^0 etc.

Für das Aräometer nach Stoppani gilt die Formel:

$$s = \frac{166}{166 \pm g},$$

und für das nach Balling bei $17{\cdot}5^0$:

$$s = \frac{200}{200 \pm g}.$$

Das holländische Aräometer der *Pharmacopoea batava* für Flüssigkeiten schwerer als Wasser stimmt mit der Formel des Baumé'schen Aräometers $s = \frac{144}{144 + g}$ überein, dasjenige für leichtere Flüssigkeiten $\left(s = \frac{144}{144 - g}\right)$ weicht insofern von dem Baumé'schen ab, als der Nullpunkt dem festen Punkte des reinen Wassers entspricht, so dass die Baumé'schen Grade für dieselbe Substanz um 10^0 höher sind als die holländischen. In der neuesten Zeit hat E. Fleischer[1]) ein Aräometer, das er als Densimeter bezeichnet, vorgeschlagen, welches so eingetheilt ist, dass man nur vor die Gradzahl, bis zu welcher das Instrument einsinkt, eine 1 und ein Komma zu setzen braucht, um das specifische Gewicht zu erhalten. Der Grad 42 würde also z. B. ein specifisches Gewicht von 1·420, der von $28^1/_4$ ein specifisches Gewicht von 1·2875 angeben.

Vermittelst dieser Aräometer werden sehr häufig die specifischen Gewichte von Lösungen bestimmt, um vermittelst derselben den Gehalt an dem gelösten Gegenstand zu erfahren. Benutzt man das rationelle Aräometer, dessen Scala die specifischen Gewichte angibt, so bedarf man nur noch der betreffenden Gehaltstabelle, um den Gehalt der Lösungen zu erfahren; benutzt man aber ein Aräometer mit willkürlicher Scala, so muss man natürlich noch die Tabelle haben, welche die, den Graden dieses Aräometers entsprechenden specifischen Gewichte angibt (sie folgt unten), oder man muss die specifischen Gewichte aus den Graden berechnen, nach den auf voriger Seite mitgetheilten Formeln.

Wenn der Gehalt von Lösungen ein und desselben Körpers häufig zu ermitteln ist, wie z. B. der Alkoholgehalt des Spiritus, so kann hierzu sehr bequem eine besondere Art von Aräometern dienen, so kann dazu nämlich ein Procentaräometer angewandt werden. Ein solches Aräometer zeigt auf seiner Scala, anstatt der specifischen Gewichte, die den specifischen Gewichten entsprechenden Procentgehalte der betreffenden Lösungen. Nach den Lösungen, für welche diese Aräometer bestimmt sind, erhalten sie bezeichnende Namen, wie Alkoholometer, Saccharometer. Ein Alkoholometer gibt an der Stelle der Scala, bis zu welcher es eingesunken ist, den Alkoholgehalt eines Gemisches aus Wasser und Alkohol

[1]) Dingl. polyt. J. 222, 159; vergl. B. Hrisch, daselbst, S. 156.

an (eines Spiritus oder Branntweins); ein Saccharometer gibt auf gleiche Weise den Zuckergehalt einer Zuckerlösung an. Die Gehaltstabelle wird also durch solche Procentaräometer überflüssig; der Mechaniker hat auf der Scala dieser Aräometer anstatt der specifischen Gewichte die Gehalte angeschrieben. Zu den Procentaräometern gehört auch die von Oechsle in Pforzheim construirte Mostwage, Fig. 32, welche zur Bestimmung des Zuckergehaltes des Traubenmostes dient. Dieses Instrument sinkt in einem Most, welcher 20 Procent Traubenzucker enthält, bis zur unteren Marke 100, in einem solchen, welcher 12 Procent enthält, bis zur oberen Marke 60 ein und der Zwischenraum zwischen beiden Punkten ist in 40 Grade getheilt. Diese 40 Grade entsprechen also 8 Procent Traubenzucker oder je 5 Grad einem Procent. Sinkt also das Instrument in einem Most bis zum 75. Grade ein, so enthält derselbe $\frac{75}{5} = 15$ Procent Traubenzucker.

Fig. 32.



Da Saccharometer und Alkoholometer ausserordentlich häufig gebraucht werden, das erstere in den Zuckerfabriken, Bierbrauereien und Branntweinbrennereien, das Alkoholometer ebenfalls in den Branntweinbrennereien, aber auch von Jedem, der mit Branntwein oder Spiritus handelt, oder diese verarbeitet, so haben die Mechaniker in Anfertigung dieser Aräometer grosse Fertigkeit und liefern sie sehr genau und verhältnissmässig billig. Man kann sich deshalb für technische Zwecke des Alkoholometers und Saccharometers zur Bestimmung der specifischen Gewichte aller Flüssigkeiten bedienen, so weit es möglich. Dazu sind die nachstehenden Tabellen mitgetheilt, welche zugleich auch die den Graden des Aräometers von Baumé, von Brix, von Twaddle, von Beck und von Cartier entsprechenden specifischen Gewichte angeben. (Siehe die Tabellen auf S. *154* u. ff.)

Der Gebrauch der Tabellen brauchte wohl kaum erläutert zu werden. Zeigt das Saccharometer in einer Salpetersäure 75⁰, so ist das specifische Gewicht der Säure 1·383 (1·3829). — Zeigt das Alkoholometer in einer Ammoniakflüssigkeit (Lösung von Ammoniakgas in Wasser) 34⁰, so ist das specifische Gewicht derselben 0·9605. — Eine Schwefelsäure von 66⁰ Baumé (66 B.) hat das specifische Gewicht 1·847 nach der oben angegebenen Formel oder 1·8171 nach der Tabelle von Gerlach.

Grade	Specif. Gewicht, wenn es Grade nach Baumé sind (nach der Formel berechnet)	Specif. Gewicht, wenn es Grade des Saccharometers sind (oder Grade nach Balling)	Grade	Specif. Gewicht, wenn es Grade nach Baumé sind (nach der Formel berechnet)	Specif. Gewicht, wenn es Grade des Saccharometes sind (oder Grade nach Balling)
1	1·0070	1·0039	51	1·5490	1·2383
2	1·0141	1·0078	52	1·5660	1·2439
3	1·0213	1·0117	53	1·5830	1·2495
4	1·0286	1·0157	54	1·6010	1·2552
5	1·0360	1·0197	55	1·6180	1·2609
6	1·0435	1·0237	56	1·6370	1·2666
7	1·0511	1·0278	57	1·6560	1·2724
8	1·0588	1·0319	58	1·6760	1·2782
9	1·0667	1·0360	59	1·6950	1·2840
10	1·0746	1·0401	60	1·7140	1·2899
11	1·0827	1·0443	61	1·7360	1·2958
12	1·0909	1·0485	62	1·7580	1·3018
13	1·0992	1·0528	63	1·7790	1·3078
14	1·1077	1·0570	64	1·8010	1·3138
15	1·1163	1·0613	65	1·8230	1·3199
16	1·1250	1·0657	66	1·8470	1·3260
17	1·1339	1·0700	67	1·8720	1·3322
18	1·1429	1·0744	68	1·8970	1·3384
19	1·1520	1·0787	69	1·9210	1·3446
20	1·1613	1·0833	70	1·9460	1·3509
21	1·1707	1·0878	71		1·3572
22	1·1803	1·0923	72		1·3636
23	1·1901	1·0969	73		1·3700
24	1·2000	1·1015	74		1·3764
25	1·2101	1·1061	75		1·3829
26	1·2203	1·1107	76		1·3894
27	1·2308	1·1154	77		1·3950
28	1·2414	1·1201	78		1·4025
29	1·2522	1·1249	79		1·4092
30	1·2632	1·1297	80		1·4159
31	1·2743	1·1345	81		1·4226
32	1·2857	1·1393	82		1·4293
33	1·2973	1·1442	83		1·4361
34	1·3091	1·1491	84		1·4436
35	1·3211	1·1541	85		1·4499
36	1·3333	1·1591	86		1·4568
37	1·3458	1·1641	87		1·4638
38	1·3585	1·1692	88		1·4708
39	1·3714	1·1743	89		1·4778
40	1·3846	1·1794	90		1·4849
41	1·3981	1·1846	91		1·4920
42	1·4118	1·1898	92		1·4992
43	1·4267	1·1950	93		1·5064
44	1·4400	1·2003	94		1·5136
45	1·4545	1·2056	95		1·5209
46	1·4694	1·2110	96		1·5281
47	1·4845	1·2164	97		1·5355
48	1·5800	1·2218	98		1·5429
49	1·5158	1·2273	99		1·5504
50	1·5319	1·2328	100		1·5578

Grade	Specif. Gewicht, wenn es Grade nach Baumé sind (nach der Formel berechnet)	Specif. Gewicht, wenn es Grade des Alkoholometers sind	Grade	Specif. Gewicht, wenn es Grade nach Baumé sind (nach der Formel berechnet)	Specif. Gewicht, wenn es Grade des Alkoholometers sind
1		0·9985	51	0·778	0·9323
2		0·9970	52	0·774	0·9303
3		0·9956	53	0·770	0·9283
4		0·9942	54	0·766	0·9263
5		0·9928	55	0·762	0·9242
6		0·9915	56	0·758	0·9221
7		0·9902	57	0·754	0·9200
8		0·9890	58	0·750	0·9178
9		0·9878	59	0·746	0·9156
10	1·000	0·9866	60	0·742	0·9134
11	0·993	0·9854	61		0·9112
12	0·986	0·9843	62		0·9090
13	0·980	0·9832	63		0·9067
14	0·973	0·9821	64		0·9044
15	0·966	0·9811	65		0·9021
16	0·960	0·9800	66		0·8997
17	0·953	0·9790	67		0·8973
18	0·947	0·9780	68		0·8949
29	0·941	0·9770	69		0·8925
20	0·935	0·9760	70		0·8900
21	0·929	0·9750	71		0·8875
22	0·923	0·9740	72		0·8850
23	0·917	0·9729	73		0·8825
24	0·911	0·9719	74		0·8799
25	0·906	0·9709	75		0·8773
26	0·900	0·9698	76		0·8747
27	0·894	0·9688	77		0·8720
28	0·889	0·9677	78		0·8693
29	0·883	0·9666	79		0·8665
30	0·878	0·9655	80		0·8639
31	0·873	0·9643	81		0·8611
32	0·867	0·9631	82		0·8583
33	0·862	0·9618	83		0·8555
34	0·857	0·9605	84		0·8526
35	0·852	0·9592	85		0·8496
36	0·847	0·9579	86		0·8466
37	0·842	0·9565	87		0·8436
38	0·837	0·9550	88		0·8405
39	0·832	0·9535	89		0·8373
40	0·828	0·9519	90		0·8339
41	0·823	0·9503	91		0·8306
42	0·818	0·9487	92		0·8272
43	0·813	0·9470	93		0·8237
44	0·809	0·9452	94		0·8201
45	0·804	0·9435	95		0·8164
46	0·800	0·9417	96		0·8125
47	0·796	0·9399	97		0·8084
48	0·791	0·9381	98		0·8041
49	0·787	0·9362	99		0·7995
50	0·783	0·9343	100		0·7946

Specifisches Gewicht für Flüssigkeiten schwerer als Wasser.

Grade	Wenn es Grade Baumé sind (nach Gerlach) Temper. = 17·5°	Wenn es Grade Baumé sind (nach Francoeur) Temper. = 12·5°	Wenn es Grade nach Twaddle sind	Wenn es Grade nach Brix sind Temper. = 15·5°	Wenn es Grade nach Beck sind Temper. = 12·5°
0	1·0000	1·0000	1·000	1·0000	1·0000
1	1·0068	1·0066	1·005	1·0025	1·0059
2	1·0138	1·0133	1·010	1·0050	1·0119
3	1·0208	1·0201	1·015	1·0076	1·0180
4	1·0280	1·0270	1·020	1·0101	1·0241
5	1·0353	1·0340	1·025	1·0127	1·0303
6	1·0426	1·0411	1·030	1·0152	1·0366
7	1·0501	1·0483	1·035	1·0178	1·0429
8	1·0576	1·0556	1·040	1·0204	1·0494
9	1·0653	1·0630	1·045	1·0230	1·0559
10	1·0731	1·0704	1·050	1·0256	1·0625
11	1·0810	1·0780	1·055	1·0283	1·0692
12	1·0890	1·0857	1·060	1·0309	1·0759
13	1·0972	1·0935	1·065	1·0336	1·0828
14	1·1054	1·1014	1·070	1·0363	1·0897
15	1·1138	1·1095	1·075	1·0390	1·0968
16	1.1224	1·1176	1·080	1·0417	1·1039
17	1·1310	1·1259	1·085	1·0444	1·1111
18	1·1398	1·1343	1·090	1·0471	1·1184
19	1·1487	1·1428	1·095	1·0499	1·1258
20	1·1578	1·1515	1·100	1·0526	1·1333
21	1·1670	1·1603	1·105	1·0554	1·1409
22	1·1763	1·1692	1·110	1·0582	1·1486
23	1·1858	1·1783	1·115	1·0610	1·1565
24	1·1955	1·1875	1·120	1·0638	1·1644
25	1·2053	1·1968	1·125	1·0667	1·1724
26	1·2153	1·2063	1·130	1·0695	1.1806
27	1·2254	1·2160	1·135	1·0724	1·1888
28	1·2357	1·2258	1·140	1·0753	1·1972
29	1·2462	1·2358	1·145	1·0782	1·2057

Grade	Wenn es Grade Baumé sind (nach Gerlach) Temper. = 17·5°	Wenn es Grade Baumé sind (nach Francoeur) Temper. = 12·5°	Wenn es Grade nach Twaddle sind	Wenn es Grade nach Brix sind Temper. = 15·5°	Wenn es Grade nach Beck sind Temper. = 12·5°
30	1·2569	1·2459	1·150	1·0811	1·2143
31	1·2677	1·2562	1·155	1·0840	1·2230
32	1·2788	1·2667	1·160	1·0870	1·2319
33	1·2901	1·2773	1·165	1·0899	1·2409
34	1·3015	1·2881	1·170	1·0929	1·2500
35	1·3131	1·2992	1·175	1·0959	1·2593
36	1·3250	1·3103	1·180	1·0989	1·2687
37	1·3370	1·3217	1·185	1·1019	1·2782
38	1·3494	1·3333	1·190	1·1050	1·2879
39	1·3619	1·3451	1·195	1·1080	1·2977
40	1 3746	1·3571	1·200	1·1111	1·3077
41	1·3876	1·3694	1·205	1·1142	1·3178
42	1·4009	1·3818	1·210	1·1173	1·3281
43	1·4143	1·3945	1·215	1·1204	1·3386
44	1·4281	1·4074	1·220	1·1236	1·3492
45	1·4421	1·4206	1·225	1·1268	1·3600
46	1·4564	1·4339	1·230	1·1299	1·3710
47	1·4710	1·4476	1·235	1·1331	1·3821
48	1·4860	1·4615	1·240	1·1364	1·3934
49	1·5012	1·4758	1·245	1·1396	1·4050
50	1·5167	1·4902	1·250	1·1429	1·4167
51	1·5325	1·5051	1·255	1·1461	1·4286
52	1·5487	1·5200	1·260	1·1494	1·4407
53	1·5652	1·5353	1·265	1·1527	1·4530
54	1·5820	1·5510	1·270	1·1561	1·4655
55	1·5993	1·5671	1·275	1·1594	1·4783
56	1·6169	1·5833	1·280	1·1628	1·4912
57	1·6349	1·6000	1·285	1·1662	1·5044
58	1·6533	1·6170	1·290	1·1696	1·5179
59	1·6721	1·6344	1·295	1·1730	1·5315
60	1·6914	1·6522	1·300	1·1765	1·5454
61	1·7111	1·6705	1·305	1·1799	1·5596
62	1·7313	1·6889	1·310	1·1834	1·5741
63	1·7520	1·7079	1·315	1·1869	1·5888

Grade	Wenn es Grade Baumé sind (nach Gerlach) Temper. = 17·5°	Wenn es Grade Baumé sind (nach Francoeur) Temper. = 12·5°	Wenn es Grade nach Twaddle sind	Wenn es Grade nach Brix sind Temper. = 15·5°	Wenn es Grade nach Beck sind Temper. = 12·5°
64	1·7731	1·7273	1·320	1·1905	1·6038
65	1·7948	1·7471	1·325	1·1940	1·6190
66	1·8171	1·7674	1·330	1·1976	1·6346
67	1·8398	1·7882	1·335	1·2012	1·6505
68	1·8632	1·8095	1·340	1·2048	1·6667
69	1·8871	1·8313	1·345	1·2085	1·6832
70	1·9117	1·8537	1·350	1·2121	1·7000
71	1·9370	1·8765	1·355	1·2158	1·7172
72	1·9629	1·9000	1·360	1·2195	1·7347
73	1·9895	1·9241	1·365	1·2232	1·7526
74	2·0167	1·9487	1·370	1·2270	1·7708
75	2·0449	1·9740	1·375	1·2308	1·7895
76		2·0000	1·380	1·2346	1·8085
77			1·385	1·2384	
78			1·390	1·2422	
79			1·395	1·2461	
80			1·400	1·2500	
81			1·405	1·2539	
82			1·410	1·2579	
83			1·415	1·2618	
84			1·420	1·2658	
85			1·425	1·2698	
86			1·430	1·2739	
87			1·435	1·2780	
88			1·440	1·2821	
89			1·445	1·2862	
90			1·450	1·2903	
91			1·455	1·2945	
92			1·460	1·2987	
93			1·465	1·3029	
94			1·470	1·3072	
95			1·475	1·3115	
96			1·480	1·3158	
97			1·485	1·3201	

Grade	Wenn es Grade nach Twaddle sind	Wenn es Grade nach Brix sind Temper. = 15·5°	Grade	Wenn es Grade nach Twaddle sind	Wenn es Grade nach Brix sind Temper. = 15·5°
98	1·490	1·3245	132	1·660	1·4925
99	1·495	1·3289	133	1·665	1·4981
100	1·500	1·3333	134	1·670	1·5038
101	1·505	1·3378	135	1·675	1·5094
102	1·510	1·3423	136	1·680	1·5152
103	1·515	1·3468	137	1·685	1·5209
104	1·520	1·3514	138	1·690	1·5267
105	1·525	1·3559	139	1·695	1·5326
106	1·530	1·3605	140	1·700	1·5385
107	1·535	1·3652	141	1·705	1·5444
108	1·540	1·3699	142	1·710	1·5504
109	1·545	1·3746	143	1·715	1·5564
110	1·550	1·3793	144	1·720	1·5625
111	1·555	1·3841	145	1·725	1·5686
112	1·560	1·3889	146	1·730	1·5748
113	1·565	1·3937	147	1·735	1·5810
114	1·570	1·3986	148	1·740	1·5873
115	1·575	1·4035	149	1·745	1·5936
116	1·580	1·4085	150	1·750	1·6000
117	1·585	1·4134	151	1·755	1·6064
118	1·590	1·4184	152	1·760	1·6129
119	1·595	1·4235	153	1·765	1·6194
120	1·600	1·4286	154	1·770	1·6260
121	1·605	1·4337	155	1·775	1·6326
122	1·610	1·4388	156	1·780	1·6393
123	1·615	1·4440	157	1·785	1·6461
124	1·620	1·4493	158	1·790	1·6529
125	1·625	1·4545	159	1·795	1·6598
126	1·630	1·4599	160	1·800	1·6667
127	1·635	1·4652	161	1·805	1·6736
128	1·640	1·4706	162	1·810	1·6807
129	1·645	1·4760	163	1·815	1·6878
130	1·650	1·4815	164	1·820	1·6949
131	1·655	1·4870	165	1·825	1·7021

Grade	Wenn es Grade nach Twaddle sind	Wenn es Grade nach Brix sind Temper. = 15·5⁰	Grade	Wenn es Grade nach Twaddle sind	Wenn es Grade nach Brix sind Temper. = 15·5⁰
166	1·830	1·7094	184	1·920	1·8519
167	1·835	1·7167	185	1·925	1·8605
168	1·840	1·7241	186	1·930	1·8692
169	1·845	1·7316	187	1·935	1·8779
170	1·850	1·7391	188	1·940	1·8868
171	1·855	1·7467	189	1·945	1·8957
172	1·860	1·7544	190	1·950	1·9048
173	1·865	1·7621	191	1·955	1·9139
174	1·870	1·7699	192	1·960	1·9231
175	1·875	1·7778	193	1·965	1·9324
176	1·880	1·7857	194	1·970	1·9417
177	1·885	1·7937	195	1·975	1·9512
178	1·890	1·8018	196	1·980	1·9608
179	1·895	1·8100	197	1·985	1·9704
180	1·900	1·8182	198	1·990	1·9802
181	1·905	1·8265	199	1·995	1·9900
182	1·910	1·8349	200	2·000	2·0000
183	1·915	1·8433			

Specifisches Gewicht für Flüssigkeiten leichter als Wasser.

Grade	Wenn es Grade nach Baumé sind (Gerlach, Francoeur) Temperatur = 12·5°	Wenn es Grade nach Brix sind Temperatur = 15·5°	Wenn es Grade nach Beck sind Temperatur = 12·5°	Wenn es Grade nach Cartier sind Temperatur = 12·5°
0		1·0000	1·0000	
1		0·9975	0·9941	
2		0·9950	0·9883	
3		0·9926	0·9826	
4		0·9901	0·9770	
5		0·9877	0·9714	
6		0·9852	0·9659	
7		0·9828	0·9604	
8		0·9804	0·9550	
9		0·9780	0·9497	
10	1·0000	0·9756	0·9444	
11	0·9932	0·9732	0·9392	
12	0·9865	0·9709	0·9340	
13	0·9799	0·9685	0·9289	
14	0·9733	0·9662	0·9239	0·9764
15	0·9669	0·9639	0·9189	0·9695
16	0·9605	0·9615	0·9139	0·9627
17	0·9542	0·9592	0·9090	0·9560
18	0·9480	0·9569	0·9042	0·9493
19	0·9420	0·9547	0·8994	0·9427
20	0·9359	0·9524	0·8947	0·9363
21	0·9300	0·9501	0·8900	0·9299
22	0·9241	0·9479	0·8854	0·9237
23	0·9183	0·9456	0·8808	0·9175
24	0·9125	0·9434	0·8762	0·9114
25	0·9068	0·9412	0·8718	0·9054
26	0·9012	0·9390	0·8673	0·8994

Grade	Wenn es Grade nach Baumé sind (Gerlach, Francoeur) Temperatur = 12·5°	Wenn es Grade nach Brix sind Temperatur = 15·5°	Wenn es Grade nach Beck sind Temperatur = 12·5°	Wenn es Grade nach Cartier sind Temperatur = 12·5°
27	0·8957	0·9368	0·8629	0·8935
28	0·8902	0·9346	0·8585	0·8877
29	0·8848	0·9324	0·8542	0·8820
30	0·8795	0·9302	0·8500	0·8763
31	0·8742	0·9281	0·8457	0·8707
32	0·8690	0·9259	0·8415	0·8652
33	0·8639	0·9238	0·8374	0·8598
34	0·8588	0·9217	0·8333	0·8545
35	0·8538	0·9195	0·8292	0·8491
36	0·8488	0·9174	0·8252	0·8439
37	0·8439	0·9153	0·8212	0·8387
38	0·8391	0·9132	0·8173	0·8336
39	0·8343	0·9112	0·8133	0·8286
40	0·8295	0·9091	0·8095	
41	0·8249	0·9070	0·8061	
42	0·8202	0·9050	0·8018	
43	0·8156	0·9029	0·7981	
44	0·8111	0·9009	0·7944	
45	0·8066	0·8989	0·7907	
46	0·8022	0·8969	0·7871	
47	0·7978	0·8949	0·7834	
48	0·7935	0·8929	0·7799	
49	0·7892	0·8909	0·7763	
50	0·7849	0·8889	0·7727	
51	0·7807	0·8869	0·7692	
52	0·7766	0·8850	0·7658	
53	0·7725	0·8830	0·7623	
54	0·7684	0·8811	0·7589	
55	0·7643	0·8791	0·7556	
56	0·7604	0·8772	0·7522	
57	0·7565	0·8753	0·7489	
58	0·7526	0·8734	0·7456	

Grade	Wenn es Grade nach Baumé sind (Gerlach, Francoeur) Temperatur = 12·5°	Wenn es Grade nach Brix sind Temperatur = 15·5°	Wenn es Grade nach Beck sind Temperatur = 12·5°	Grade	Wenn es Grade nach Brix sind Temperatur = 15·5°
59	0·7487	0·8715	0·7423	91	0·8147
60	0·7449	0·8696	0·7391	92	0·8130
61		0·8677	0·7359	93	0·8114
62		0·8658	0·7328	94	0·8097
63		0·8639	0·7296	95	0·8081
64		0·8621	0·7265	96	0·8065
65		0·8602	0·7234	97	0·8048
66		0·8584	0·7203	98	0·8032
67		0·8565	0·7173	99	0·8016
68		0·8547	0·7142	100	0·8000
69		0·8529	0·7112	101	0·7984
70		0·8511	0·7083	102	0·7968
71		0·8493		103	0·7952
72		0·8475		104	0·7937
73		0·8457		105	0·7921
74		0·8439		106	0·7905
75		0·8421		107	0·7890
76		0·8403		108	0·7874
77		0·8386		109	0·7859
78		0·8368		110	0·7843
79		0·8351		111	0·7828
80		0·8333		112	0·7813
81		0·8316		113	0·7797
82		0·8299		114	0·7782
83		0·8282		115	0·7767
84		0·8264		116	0·7752
85		0·8247		117	0·7737
86		0·8230		118	0·7722
87		0·8214		119	0·7707
88		0·8197		120	0·7692
89		0·8180		121	0·7678
90		0·8163		122	0·7663

Grade	Wenn es Grade nach Brix sind Temperatur = 15·5°	Grade	Wenn es Grade nach Brix sind Temperatur = 15·5°	Grade	Wenn es Grade nach Brix sind Temperatur = 15·5°
123	0·7648	149	0·7286	175	0·6957
124	0·7634	150	0·7273	176	0·6944
125	0·7619	151	0·7260	177	0·6932
126	0·7605	152	0·7246	178	0·6920
127	0·7590	153	0·7233	179	0·6908
128	0·7576	154	0·7220	180	0·6897
129	0·7561	155	0·7207	181	0·6885
130	8·7547	156	0·7194	182	0·6873
131	0·7533	157	0·7181	183	0·6861
132	0·7519	158	0·7168	184	0·6849
133	0·7505	159	0·7156	185	0·6838
134	0·7491	160	0·7143	186	0·6826
135	0·7477	161	0·7130	187	0·6814
136	0·7463	162	0·7117	188	0·6803
137	0·7449	163	0·7105	189	0·6791
138	0·7435	164	0·7092	190	0·6780
139	0·7421	165	0·7080	191	0·6768
140	0·7407	166	0·7067	192	0·6757
141	0·7394	167	0·7055	193	0·6745
142	0·7380	168	0·7042	194	0·6734
143	0·7366	169	0·7030	195	0·6723
144	0·7353	170	0·7018	196	0·6711
145	0·7339	171	0·7005	197	0·6700
146	0·7326	172	0·6993	198	0·6689
147	0·7313	173	0·6981	199	0·6678
148	0·7299	174	0·6969	200	0·6667

Bestimmung des specif. Gewichtes von Gasen und Dämpfen.

1) Bestimmung des specifischen Gewichts von Gasen.

Bei der Bestimmung des specif. Gewichts der Gase nimmt man gewöhnlich die atmosphärische Luft als Einheit an; man untersucht, wie viel mal mehr oder weniger eine gewisse Menge eines Gases wiegt, wie ein gleiches Volum atmosphärischer Luft unter denselben Umständen, d. h. bei gleichem Druck und gleicher Temperatur. Das Gewicht eines Liters Luft ist nach den so genauen Bestimmungen Regnault's bei 0^0 und 760 mm Quecksilberdruck 1·2932 g oder 1 g Luft nimmt einen Raum von 773·526 cbcm ein. Diese Angaben beziehen sich auf den 45^0 geographischer Breite; für andere Breitengrade ist das Volum eines Grammes Luft ein anderes. Es berechnet sich nach der Gleichung:

$$V = 773{\cdot}526 \frac{1 + \frac{2h}{6366530}}{1 - 0{\cdot}0025935 \cos 2\varphi},$$

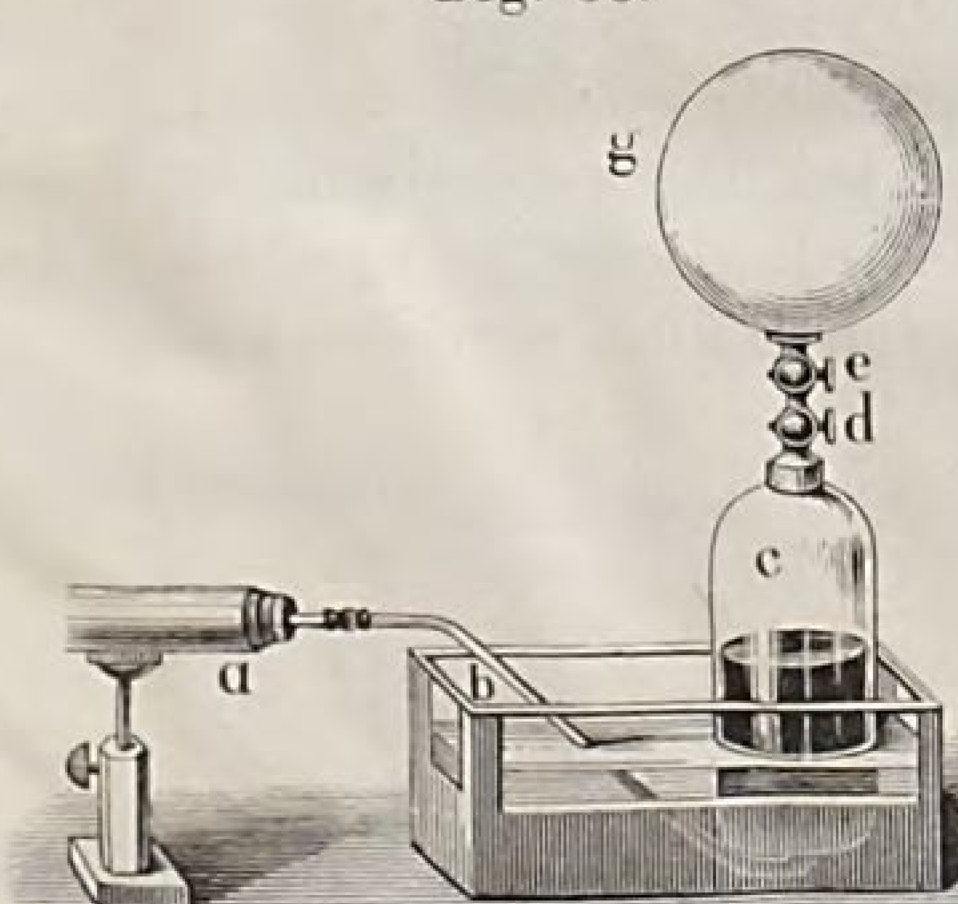
wenn φ die geographische Breite, h die Meereshöhe und 6366530 den Erdradius, beide in Metern gemessen, bedeutet. Es würde danach das Volum eines Grammes Luft in den Breiten φ bei 0^0 und 760 mm Druck sein:

φ	V
0^0	775·54 cbcm
15^0	775·27 „
30^0	774·53 „
45^0	773·53 „
60^0	772·52 „
75^0	771·79 „
90^0	771·53 „

Für unsere Breiten können wir das Volum eines Grammes Luft zu 773 cbcm annehmen.

Zur Ausführung der Bestimmung des specif. Gewichtes der Gase kann man in vielen Fällen den Fig. 33 abgebildeten Apparat anwenden. Die durch Erhitzen und häufiges Auspumpen, wobei die wieder eintretende Luft durch ein Chlorcalciumrohr hindurchgehen muss, völlig getrocknete Kugel g, deren Capacität durch Auswägen mit reinem und durch Auskochen von Luft befreitem Wasser genau bekannt ist, wird gewogen und die Temperatur und der Barometerstand notirt. Dann wird vermittelst einer Luftpumpe das Quecksilber in die Glocke c bis d hinaufgesaugt, der Hahn bei d geschlossen, nun die vorher möglichst

Fig. 33.



luftleer gepumpte Kugel aufgeschraubt und dann das zu untersuchende Gas durch *b* in *e* eingeführt. Das Gas geht durch ein Chlorcalciumrohr *d*, damit es völlig trocken ist und ist so lange ausströmen zu lassen, bis durch dasselbe alle atmosphärische Luft aus der Chlorcalciumröhre und dem Rohr *b* verdrängt ist. Man öffnet dann *d* und *e* und setzt das Zuleiten des Gases so lange fort, bis, nachdem *e* geschlossen und die Glocke *c* mit Gas gefüllt, bei Wiederöffnung von *e* kein Steigen des Quecksilbers mehr eintritt. Um die bei dem ersten Auspumpen in *g* noch zurückgebliebene Luft bis aufs Unmerkliche zu entfernen, wird *e* geschlossen, die Kugel *g* von Neuem so weit als möglich luftleer gemacht und dann wieder auf die eben beschriebene Weise mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt. Dann wird gemessen, wie hoch das Quecksilber in *c* über der Wanne steht, der Hahn *e* geschlossen und die Kugel *g* genau gewogen. Es sind nun alle Data gegeben, um das specif. Gewicht des fraglichen Gases zu bestimmen. Es sei z. B. das Gewicht des mit trockner Luft von 20⁰ und 748 mm Barometerstand gefüllten Ballons 173·489 g und die Capacität desselben 9873·5 cbcm. Der Ballon sei mit trocknem Chlorwasserstoffgas gefüllt worden, die Quecksilberhöhe in *c* = 134 mm über dem Niveau des Quecksilbers in der Wanne, die Temperatur = 19⁰ und der Barometerstand = 749 mm. Das Gewicht des Ballons unter diesen Umständen sei ferner = 173·941 g.

9873·5 cbcm Luft bei 20⁰ und 748 mm Barometerstand sind nach S. *94* $= \frac{9873{\cdot}5 \times 748}{760\,(1 + 0{\cdot}003665 \times 20)} = 9054{\cdot}2$ cbcm bei 0^0 und 760 mm Druck und wiegen $9054{\cdot}2 \times 0{\cdot}001293 = 11{\cdot}707$ g. Der luftleere Ballon würde also $173{\cdot}489 - 11{\cdot}707 = 161{\cdot}782$ g wiegen. Da nun der mit Chlorwasserstoffgas gefüllte Ballon 173·941 g wiegt, so ist das Gewicht des darin enthaltenen Gases = 12·159 g. Dasselbe erfüllte unter einem Drucke von $749 - 134 = 615$ mm und bei einer Temperatur von 19^0 den Raum von 9873·5 cbcm, also unter einem Drucke von 760 mm und bei 0^0 einen Raum von

$$\frac{9873{\cdot}5 \times 615}{760\,(1 + 0{\cdot}003665 \times 19)} = 7470 \text{ cbcm.}$$

7470 cbcm wiegen also 12·159 g oder 1 cbcm 0·0016278 g. Da nun 1 cbcm Luft unter denselben Umständen 0·001293 g wiegt, so ist das specifische Gewicht des Salzsäuregases $= \frac{0{\cdot}0016278}{0{\cdot}001293} = 1{\cdot}259$.

Eine Reduction auf den leeren Raum ist bei dieser Bestimmung kaum nöthig, da immer derselbe Ballon gewogen wird. Bedeutet nämlich *x* das Gewicht der Luft, die von dem angewendeten Ballon verdrängt wird, so sind die Gewichte

	in der Luft	im luftleeren Raum
des luftleeren Ballons	P	$P + x$
des mit Luft gefüllten Ballons	P_1	$P_1 + x$
des mit anderem Gase gefüllten Ballons . .	P_{11}	$P_{11} + x$

und es ist sonach das Gewicht der Luft $P_1 - P$, und das Gewicht des Gases $P_{11} - P$ von dem Gewicht *x* unabhängig. Es ist dabei die Voraus-

setzung gemacht, dass das von dem Ballon verdrängte Luftvolum immer gleich viel wiegt; dies ist aber nur dann richtig, wenn die Wägungen zu gleichen Zeiten oder bei derselben Temperatur und demselben Barometerstand ausgeführt werden. Um dem Einfluss dieser fehlerhaften Voraussetzung zu entgehen, wendet man am besten als Tara des Ballons einen anderen solchen von annähernd gleichem Volum und gleichem Gewicht an und bringt durch etwas zugelegtes Gewicht die Wage ins Gleichgewicht. Die Veränderung der Dichtigkeit der Luft trifft dann beide Lasten in gleichem Maasse, so dass die Fehler sich compensiren.

Sind hierbei die angewandten Gefässe an Substanz, Gewicht und Inhalt vollkommen gleich, so kann man, ohne das Volum der Gefässe zu kennen und ganz unabhängig von Druck, Temperatur und Wasserdampfgehalt der atmosphärischen Luft, das specif. Gewicht bestimmen, vorausgesetzt nur, dass die atmosphärische Luft und das zu untersuchende Gas bei einer beliebigen unbekannten, aber genau gleichen Temperatur unter einem beliebigen unbekannten, aber genau gleichem Druck eingeschlossen waren [1]). Es lässt sich dies leicht auf folgende Weise deutlich machen. Als das specif. Gewicht eines Gases können wir dem Obigen zufolge das Gewicht bezeichnen, welches angibt, wie viel 773 cbcm des betreffenden Gases wiegen. Es sei nun g das durch den Versuch gefundene Gewicht, welches V cbcm trockener atmosphärischer in einem der gleichen Gefässe bei t^0 und P m Druck eingeschlossener Luft zukommt. Es ist dann das Volum V_1 bei 0^0 und 0·76 m Druck nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz:

$$V_1 = V \frac{P}{0{\cdot}76} \frac{1}{(1 + 0{\cdot}003665\,t)}.$$

Da diese V_1 cbcm g Gramme wiegen, so ergibt sich das Gewicht von 773 cbcm nach der Gleichung

$$V_1 : g = 773 : x$$

und daher x, oder das specif. Gewicht s der Luft

$$s = \frac{g\,.\,773}{V_1} = g \frac{773}{V \frac{P}{0{\cdot}76} \frac{1}{(1 + 0{\cdot}003665\,t)}}.$$

In derselben Weise ergibt sich das specifische Gewicht s_1 des anderen Gases von dem gleichen Volum V, der gleichen Temperatur t und dem gleichen Druck P, wenn dessen Gewicht $= g_1$, zu

$$s_1 = g_1 \frac{773}{V \frac{P}{0{\cdot}76} \frac{1}{(1 + 0{\cdot}003665\,t)}}.$$

Durch Division beider Gleichungen ergibt sich

$$s_1 = \frac{g_1}{g}.$$

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden, zweite Auflage, Braunschweig 1877, 154 u. ff.

Man kann also unter den angegebenen Bedingungen das specif. Gewicht eines Gases durch zwei einfache Wägungen bestimmen.

Es kommt zunächst darauf an, mehrere Gefässe von gleichem Rauminhalt und gleichem Gewicht herzustellen. Man schmilzt dazu eine Anzahl mit dem Schreibdiamanten numerirter grosser Glasröhren von ungefähr 30 mm Durchmesser und 1·3 mm Wandstärke an einem Ende zu einer gleichförmigen Wölbung zu, oder man nimmt noch zweckmässiger langhalsige cylindrische Glasflaschen von etwa 300 cbcm Inhalt und füllt dieselben mittelst einer guten Bürette mit gleichem, etwa 200 bis 300 cbcm betragenden Raumtheilen Wasser an. Der Wasserstand wird dann mit einem Kreidestrich bezeichnet, die Röhren entleert und getrocknet und nach dem Augenmaasse die Röhren in gleichen Entfernungen über dem Kreidestrich zu feinen im Glase etwas verdickten, nicht ganz ein Millimeter weiten und ungefähr 100 Millimeter langen Spitzen ausgezogen, deren Enden man mit einem Diamanten scharf abschneidet und dann glatt schmilzt. In Fig. 35** (S. *170*) ist ein solches Rohr abgebildet. Um diesen Röhren gleichen Rauminhalt zu geben, füllt man dieselben, nachdem sie leer gewogen sind, mit Wasser an, welches man aus einem Trichter mit capillarem Stiel in dieselben fliessen lässt und wiegt abermals; die gefundene in Grammen ausgedrückte Gewichtsdifferenz gibt den Rauminhalt der einzelnen Gefässe. Man zieht nun den Rauminhalt des kleinsten Gefässes von demjenigen der übrigen ab. Um die gefundene Differenz muss der Rauminhalt der übrigen Gefässe verkleinert werden. Ist z. B. der Inhalt des kleinsten Gefässes $V_I = 176·6242$, der zweier übrigen $V_{II} = 178·2293$, $V_{III} = 178·3632$, so müsste das zweite um 1·6051, das dritte um 1·9390 cbcm verkleinert werden. Diese Verkleinerung geschieht durch in die Gefässe eingeschobene dünne Glasfäden. Ist das specif. Gewicht s des angewandten Glases = 2·5424, so muss in das zweite Gefäss eingeschoben werden

$$s(V_{II} - V_I) = 4·0808\ g,$$

und in das dritte

$$s(V_{III} - V_I) = 4·9297\ g.$$

Nun muss den Gefässen noch gleiches Gewicht gegeben werden. Man zieht dazu die Gewichte der verschiedenen Gefässe von dem grössten ab, die Differenz muss den übrigen hinzugefügt werden. Wiegt z. B. das Gefäss vom Volum V_{II} 62·1735 g, die beiden übrigen 55·3758 und 59·9045, so müssten dem einen 6·7977, dem anderen 2·2690 g hinzugefügt werden. Die zuzulegenden Gewichte fertigt man aus einem Glasstabe, von dessen vor der Lampe fein ausgezogenen Spitzen man so lange etwas abbricht oder wieder anschmilzt, bis sie genau das verlangte Gewicht haben, worauf man sie an ihren Spitzen zu kleinen Knöpfchen zusammenfallen lässt und mit den Nummern der zugehörigen Gefässe mittelst eines Schreibdiamanten versieht.

Um diese Gefässe luftdicht zu verschliessen, benutzt man gegen 50 mm lange, etwa 5 mm weite, nach ihrer Mitte hin sich allmälig etwas verengende Glasröhren, Figur 34, deren innere Wandungen mit nicht vulcanisirtem Kautschuk ausgefüttert sind und deren Enden mit dem Glasstöpselchen δ verschlossen werden. Um die Röhren mit Kautschuk auszufüttern, bindet man an das Ende einer Kautschukröhre ohne Naht, die ziemlich stark im

Fleisch und etwas dicker als die Glasröhre ist, einen Faden von starkem Sattlerzwirn, schneidet die über der Anknüpfung des Fadens hervorragende Kautschukmasse mit der Scheere so viel als möglich weg und zieht die Glasröhren auf den Faden. Zieht man nun den Faden stark an, so verlängert sich die an einem Ende festgehaltene Kautschukröhre bedeutend, die Glasröhren lassen sich leicht über dieselbe schieben, und sobald die ausgedehnte Röhre ihre ursprüngliche Gestalt wieder angenommen, presst sie sich sehr fest an die Glaswand. Diese Röhren geben, wenn man das eine Ende derselben mit dem Glasstöpsel verschliesst und in das andere die ausgezogene Spitze von Glasgefässen steckt, einen hermetischen Verschluss, der sich jederzeit wieder leicht öffnen lässt. Da diese Verschlüsse mitgewogen werden, so muss man ihr Gewicht gleichmachen. Dazu lässt man die numerirten aus massiven Glasstäben gefertigten Stöpselchen (Fig. 34) nicht in einem Knopf, sondern in einen langen ausgezogenen Glasfaden endigen, und bewirkt durch Abbrechen und Wiederanschmelzen des Glasfadens das gleiche Gewicht der Verschlüsse mit Stöpsel.

Fig. 34.



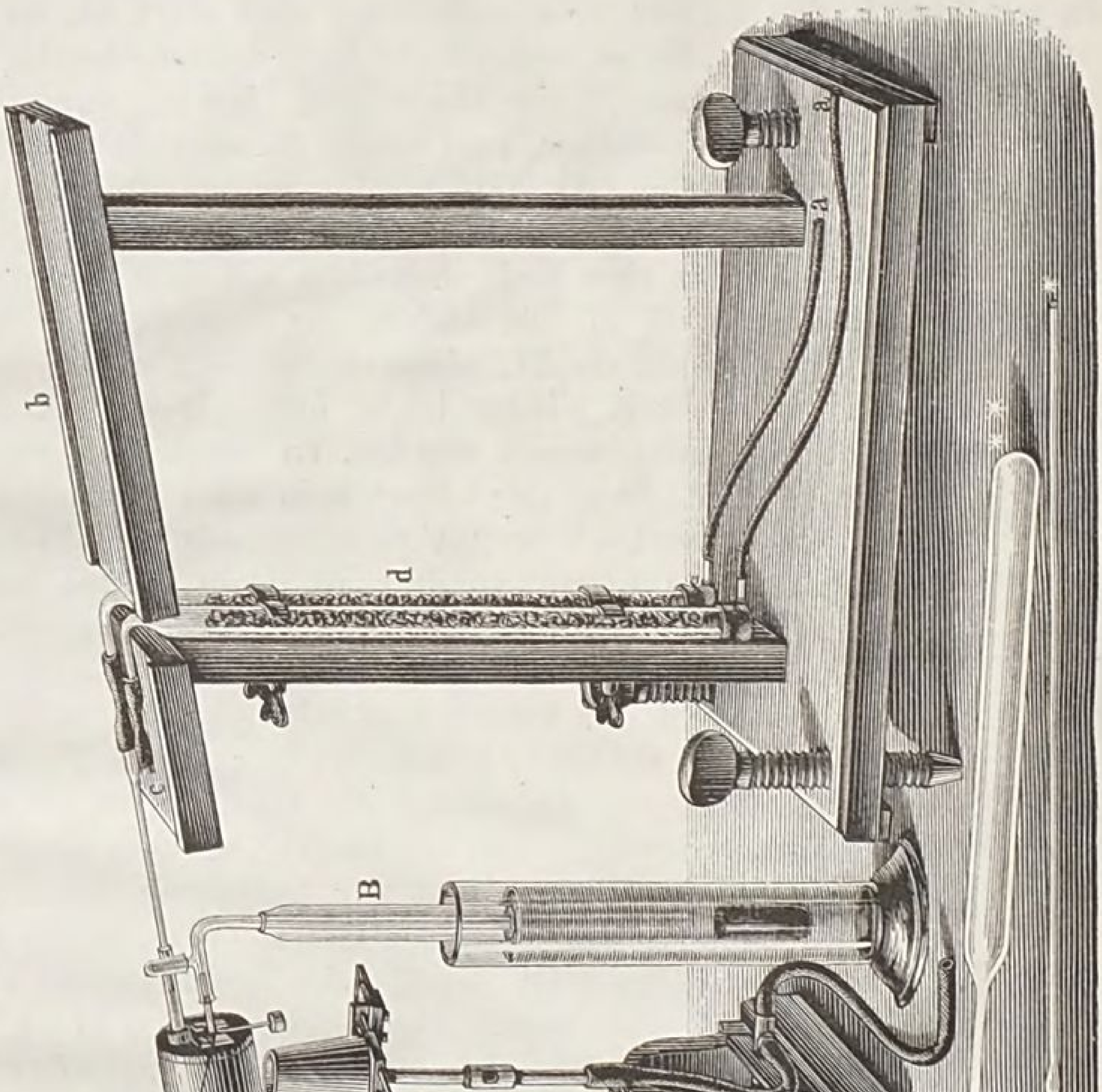
Dasjenige Gefäss (*I*), welches gar keine Glasfäden enthält, dient zur Aufnahme der Gase, deren Gewicht bestimmt werden soll. Das Gefäss (*II*), welches die wenigsten Glasfäden enthält, dient zur Aufnahme der trockenen atmosphärischen Luft, das Gefäss (*III*), welches die meisten Glasfäden enthält, wird mittelst der Quecksilberluftpumpe völlig von Luft befreit und dann zugeschmolzen. Ein viertes Gefäss (*IV*), welches am besten auch luftleer gemacht ist, wird ebenfalls zugeschmolzen und dient bei allen Wägungen als Tara auf der rechten Wagschaale. Ein fünftes Gefäss endlich wird zweckmässig in Reserve gelegt, um jederzeit schnell ein neues Gefäss an Stelle eines zerbrochenen herrichten zu können.

Wird nun das Gefäss *I* mit dem zu untersuchenden Gase, *II* mit trockener atmosphärischer Luft gefüllt und beide unter einem und demselben unbekannten Drucke und bei ein und derselben unbekannten Temperatur mit ihren Kautschukhülsen verschlossen, so ist die Gewichtsdifferenz zwischen dem luftleeren Gefäss *III* und dem Gefäss *I*, dividirt durch die Gewichtsdifferenz zwischen *III* und *II*, das specif. Gewicht.

Um die Gefässe *I* und *II* auf die nämliche Temperatur zu erhitzen, dient der Fig. 35 (a. f. S.) abgebildete Thermostat. *A* ist ein 40 cm langer, unten geschlossener, als Luftbad dienender Cylinder von Kupferblech, dessen Querschnitt eine Ellipse darstellt mit einer horizontalen grossen Axe von 8 cm und einer kleinen von 5·5 cm. Von denselben gehen an sieben Stellen in gleichen Entfernungen von einander je zwei, 7 bis 8 mm dicke, eingeniethete und mit Schlagloth angelöthete Kupferdrähte aus, welche so durch die Lampenschornsteine geführt sind, dass sie die verticale Axe des Flammenkegels der nicht leuchtenden Lampe rechtwinklig in einer Höhe durchsetzen, wo die Temperatur am höchsten und gleichförmigsten ist. In dem Kupfergefäss ist noch ein zweites, etwas kleineres gleichgeformtes, ebenfalls unten geschlossenes, mit dem äusseren fest verbundenes so angebracht, dass beide durch eine dünne Luftschicht von einander getrennt

sind. Für sehr hohe Temperaturen umgibt man das Luftbad *A* noch mit einer durch eine Luftschicht von demselben getrennte Kapsel von Eisenblech,

Fig. 35.



welche, um sie bequem anlegen und abnehmen zu können, aus zwei Hälften zusammengesetzt ist. Bei einer Reihe von Flammen erhält man eine Temperatur von 124 bis 176°, bei zwei Reihen eine solche von 210, und

bringt man eine grössere Reihe von Zuleitungsdrähten an, so lassen sich leicht constante Temperaturen über 300⁰ herstellen.

Zur Füllung der Gefässe *I* und *II* werden dieselben in den Thermostaten gebracht, wo sie, auf einem Drahtgestell ruhend, überall und gleichförmig von einer Luftschicht umgeben sind. Man verschliesst den Thermostaten mit seinen Deckeln und verstopft die Löcher, aus denen die capillaren Röhren der Gefässe hervorragen, mit Stöpseln von Kork oder Kreide, die durchbohrt und der Länge nach in zwei auf einander passende Hälften durchschnitten sind. Durch das dritte obere, in ähnlicher Weise verschlossene Loch des inneren und äusseren Deckels wird ein Thermometer eingeführt, um den Zeitpunkt beobachten zu können, wo die Temperatur stationär geworden ist. Die atmosphärische Luft und das zu untersuchende Gas werden in die Kautschukschläuche *aa*, Fig. 35, geleitet und treten, nachdem sie in den Chlorcalciumröhren *d* getrocknet sind, aus den Kautschukhülsen *c* aus. Man leitet sie von da mittelst eines in der Hülse *c* luftdicht eingesteckten capillaren Glasfadens (Fig. 35*) durch die etwas weiteren capillaren Hälse der Glasgefässe bis auf den Boden der letzteren. Um diesen Glasfaden sicher und bequem ein- und ausführen zu können, dient das in gleicher Neigung mit den Thermostaten aufgestellte Brett *b*. Nachdem die Temperatur constant geworden, verschliesst man die Gefässe mit den Kautschukröhren, nimmt dieselben aus dem Thermostaten, lässt erkalten und wiegt.

Bei vielen Gasen ist das specif. Gewicht von der Temperatur abhängig, bis zu welcher dieselben bei dem Versuch erhitzt wurden. Ist das Gewicht der in dem Gefäss *II* enthaltenen trockenen atmosphärischen Luft P, das Volum derselben V und der Barometerstand bei dem Verschliessen des Gefässes P, ferner der Ausdehnungscoëfficient der Luft α, der des Glases β, und setzt man

$$\frac{0{\cdot}76 \times 773\, P_1}{VP} = A,$$

so ist die gesuchte Temperatur

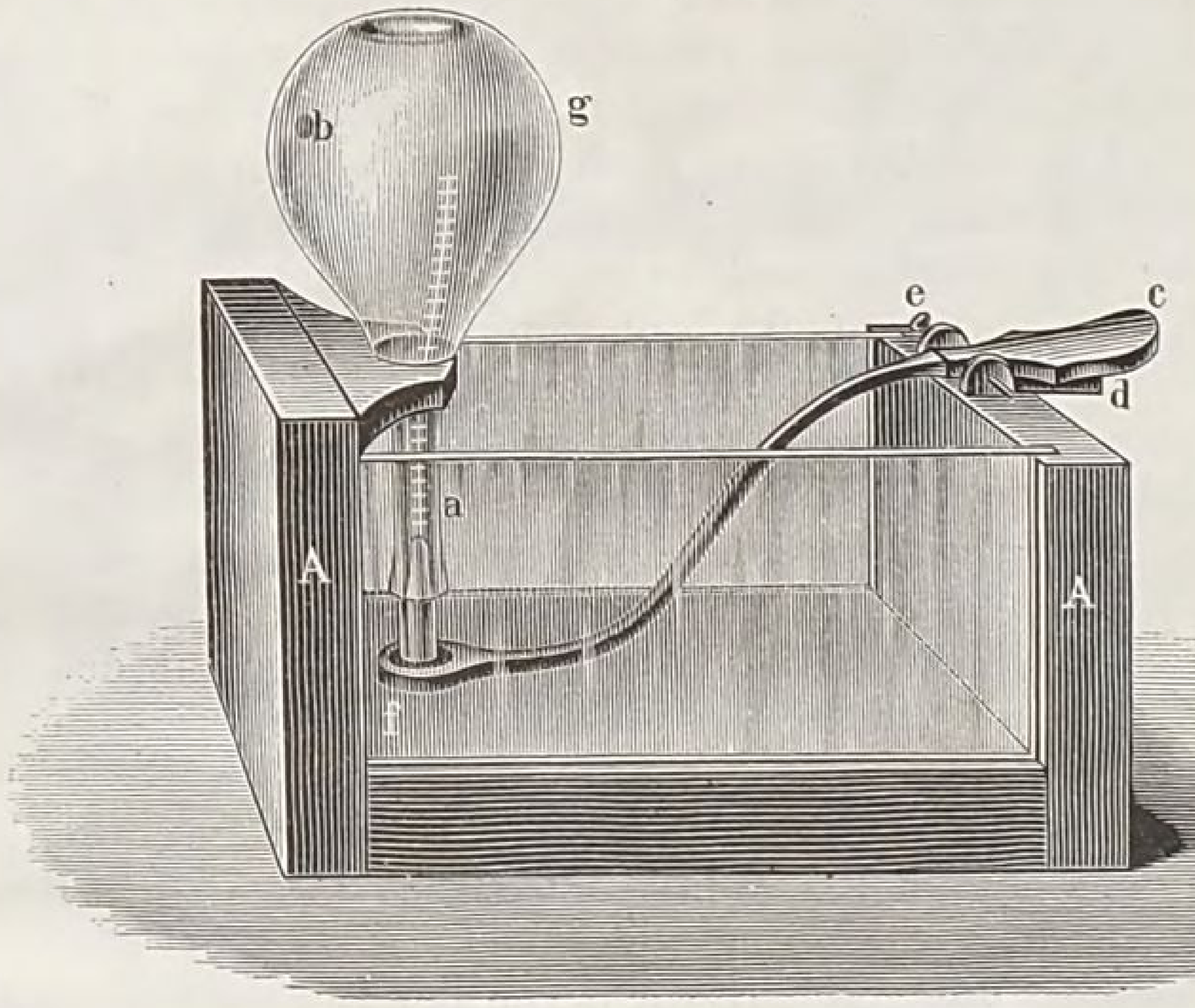
$$t = \frac{A - 1}{\beta - \alpha A}.$$

In dieser Weise wurde z. B. das specifische Gewicht des Chlors, wie es Seite 280 angegeben, von E. Ludwig für Temperaturen bis 200⁰ bestimmt.

Die eben beschriebene sehr genaue Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichts setzt voraus, dass eine ziemlich bedeutende Menge des zu untersuchenden Gases zu Gebote steht. Ist dies nicht der Fall und handelt es sich nicht um sehr genaue Bestimmungen, so kann man in folgender Weise verfahren. Das dünnwandige, leichte Digerirkölbchen *g*, Fig. 36 (a. f. S.), von 200 bis 300 cbcm Inhalt, dessen etwa strohhalmdicker Hals durch ein sorgfältig eingeschliffenes Glasstöpselchen verschlossen werden kann und mit einer eingeätzten Millimetertheilung versehen ist, wird mit Quecksilber gefüllt und mit der Mündung nach unten gekehrt in die Quecksilberwanne *A* eingehängt. Dann lässt man so viel von dem Gas eintreten, dass das innere Quecksilberniveau einige Theilstriche höher an der Theilung des Halses steht, als das äussere in der Wanne. Damit

das Gas völlig trocken ist, hat man ein kleines Stückchen Chlorcalcium in das Kölbchen *g* gebracht, dieses mit einem Tropfen Wasser benetzt und dann das Kölbchen wieder ausgetrocknet, so dass das Chlorcalcium fest

Fig. 36.



an der Wandung haftet. Dieses Chlorcalciumstückchen befreit das Gas, das Quecksilber und die innere Gaswandung von aller Feuchtigkeit. Um das Kölbchen, ohne es mit der Hand zu erwärmen, jederzeit verschliessen zu können, befindet sich an der kleinen Quecksilberwanne die Taste *c*, in der durch eine Korkscheibe bei *f* das Stöpselchen so befestigt ist, dass es eben in den Hals des Kölbchens, ohne ihn zu verschliessen, hineinragt. Diese Stellung wird durch einen kleinen Keil *d*, der unter die Taste *c* geschoben wird, bewerkstelligt. Sobald die Temperatur des Apparates constant geworden ist, liest man diese (t), den Barometerstand (P), das Volum des Gases V_1 und die Höhe der kleinen im Halse des Kölbchens über das äussere Niveau emporragenden Quecksilbersäule p ab. Das Volum V_2 bei 0^0 und 0·76 m Druck ist dann

$$V_2 = \frac{V_1 (P - p)}{0{\cdot}76\,(1 + 0{\cdot}00366\,t)}.$$

Man lüftet nun den Keil *d*, verschliesst das Kölbchen, entfernt es aus dem Quecksilber und wiegt es, nachdem es zuvor auf das Sorgfältigste von allen anhängenden Unreinigkeiten befreit ist. Die Temperatur sei dabei t_1, der Barometerstand P_1 und das Gewicht G. Darauf entfernt man den Glasstöpsel, ersetzt ihn durch ein Trockenrohr und pumpt das Gas aus, lässt Luft eintreten und wiederholt dies so lange, bis alles Gas im Kolben durch trockene Luft verdrängt ist. Wiegt nun der mit Luft gefüllte Apparat G_1 Gramme, so beträgt das Gewicht G_2 des im Kölbchen abgemessenen Gasvolums V_2:

$$G_2 = G - G_1 + \frac{V_1\,P_1}{773 \times 0{\cdot}76 \times (1 + 0{\cdot}00366\,t_1)}$$

und das specif. Gewicht ist

$$S = 773 \frac{G_2}{V_2}.$$

Nicht selten ist es der Fall, dass auch diese Methode zu viel Gas verlangt, dass nur einige Cubikcentimeter desselben verwendet werden können. Man kann dann eine Methode anwenden, welche sich darauf gründet, dass sich, wie wir früher (S. *32*) gesehen haben, die specif. Gewichte zweier Gase, von denen gleiche Volumina bei gleichem Druck und gleicher Temperatur aus engen Oeffnungen in dünner Platte strömen, nahezu verhalten wie die Quadrate ihrer Ausströmungszeiten. Gebraucht also das Volum v eines Gases, dessen specifisches Gewicht s, die Ausströmungszeit t und das nämliche Volum eines anderen Gases vom specif. Gewicht s_1, die Ausströmungszeit t_1, so hat man die Gleichung: $\frac{s_1}{s} = \frac{t_1^2}{t^2}$. Ist dabei das specif. Gewicht des einen Gases = 1, so ist das des anderen $s_1 = \frac{t_1^2}{t^2}$.

Zur Ausführung benutzt man den Apparat Fig. 37 (a. f. S.). Die bei c mit einem Glashahn versehene, ungefähr 70 cbcm fassende Glasglocke aa, ist bei d mit einem gläsernen eingeschliffenen Röhrenaufsatz versehen, dessen unteres Ende offen, dessen oberes Ende mit einem aufgeschmolzenen stannioldicken Platinplättchen verschlossen ist, in welchem sich die Ausströmungsöffnung befindet. Damit die zu prüfenden Gase stets unter dem nämlichen Druck ausströmen, befindet sich in der Glocke der möglichst leichte hohle Schwimmer bb, welcher bei β mit einem kleinen Knopfe von schwarzem Glase versehen ist, aus dem sich noch ein kleiner weisser Glasfaden erhebt. Am unteren Theile des Schwimmers befinden sich noch die Marken β_1 und β_2 aus schwarzem Glase. Taucht man nun die das Gas enthaltende Glocke mit dem darin befindlichen Schwimmer so tief in Quecksilber, dass eine an der Glocke befindliche Marke γ das äussere obere Quersilberniveau ff tangirt, so ist der Schwimmer durch ein auf die Quecksilberoberfläche ff eingestelltes Fernrohr nicht mehr sichtbar. Man lässt nun das Gas durch das feine Loch der Platinplatte ausströmen und beobachtet durch das Fernrohr den Schwimmer. Zuerst sieht man den weissen Glasfaden und darauf den schwarzen Knopf. In dem Moment, wo das Letztere der Fall, beginnt die Zeitbeobachtung mit einem halbe Secunden schlagenden Pendel. Das Ende der Zeitbeobachtung fällt in den Moment, wo die Marke β_2 in das Gesichtsfeld des Fernrohrs tritt, wobei das Herannahen dieses Zeitpunktes durch das vorangehende Erscheinen der Marke β_1 angezeigt wird. Zur bequemeren Handhabung der Ausströmungsglocke ist diese, wie Fig. 38 (a. S. *175*) zeigt, befestigt.

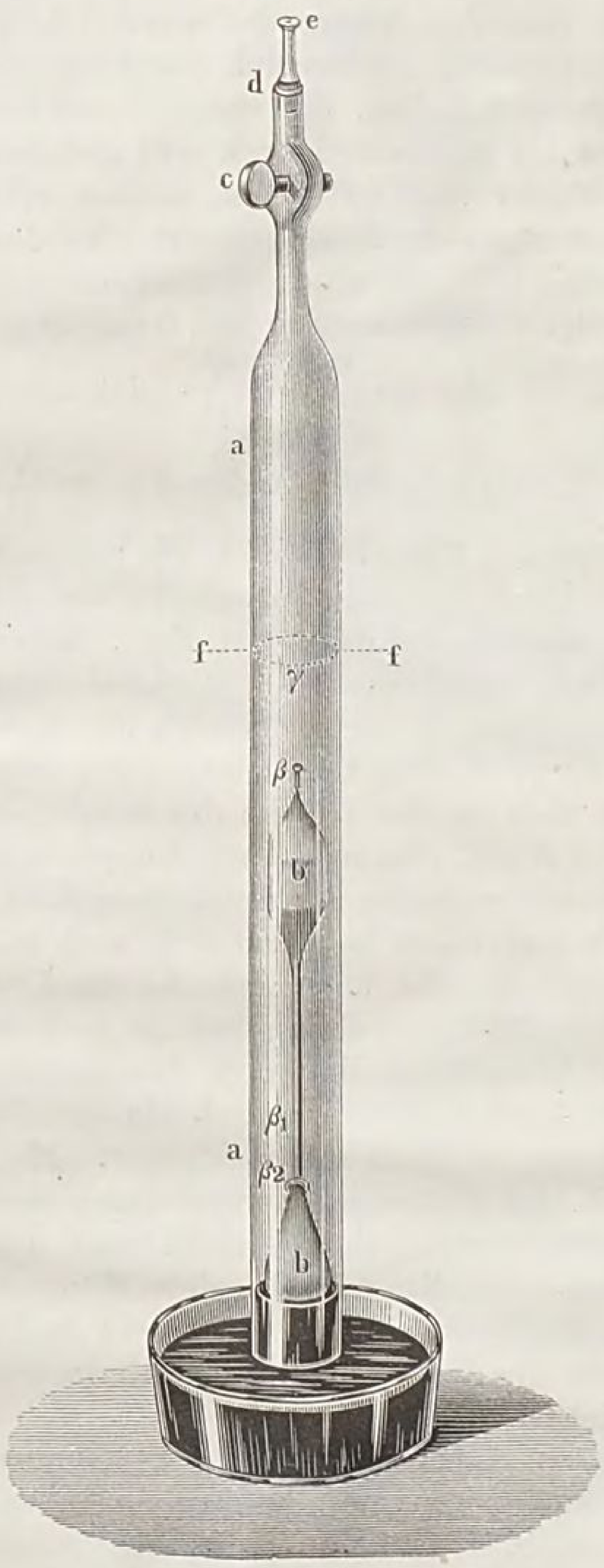
Man erhält so die Ausströmungszeiten einer Gassäule, welche von der Marke γ aus gerechnet, die durch die Marken $\beta\beta_2$ am Schwimmer bezeichnete Länge hat, und welche aufs Quadrat erhoben, das Verhältniss der specif. Gewichte gibt.

In der neuesten Zeit hat G. Recknagel[1]) noch eine Bestimmung des specifischen Gewichts der Gase angegeben, welche ebenfalls keine sehr grosse Mengen von Gas voraussetzt. Wir können hier nur das Princip

[1]) Wiedemann, Ann. 2, 291 und Dingl. polyt. J. 227, 82.

dieser Methode angeben. Von zwei gleich hohen vertical aufgestellten Röhren, welche oben offen sind, unten aber communiciren und durch Flüssigkeit von einander abgesperrt sind, möge die eine atmosphärische Luft, die andere ein beliebiges Gas enthalten. Dann wird im Falle des Gleichgewichts die Sperrflüssigkeit in demjenigen Schenkel höher stehen, welcher das specifisch leichtere Gas enthält und zwar ist, wenn wir Wasser anwenden, die in Millimetern ausgedrückte Niveaudifferenz gleich der in Kilogrammen ausgedrückten Gewichtsdifferenz zweier Gassäulen, welche ein Quadratmeter zur Grundfläche und die Höhe der Röhren selbst zur Höhe haben. Der Beweis hierfür ergibt sich ohne Schwierigkeit, wenn man bedenkt, dass auf die oberen offenen Enden beider Röhren der Luftdruck mit gleicher Intensität wirkt und dass sich zu diesem Drucke einerseits das Gewicht der Luftsäule, andererseits das Gewicht der Gassäule summirt, welche vom oberen Ende bis zum Niveau der Flüssigkeit hinabreicht. Beide Säulen hat man sich, wenn man nach der Wirkung ihres Gewichtes auf die Sperrflüssigkeit fragt, über den Flächeninhalt aufgebaut zu denken: dann wird sich das Gleichgewicht in den Röhren so herstellen, dass durch das Gewicht der Wassersäule, welche die Flächeneinheit zur Basis und die Niveaudifferenz zur Höhe hat, die Gewichtsdifferenz der Gassäulen ausgeglichen wird. Da endlich eine Wassersäule, welche 1 mm hoch über einem Quadratmeter steht, ein Kilogramm wiegt, so ist die Anzahl der gehobenen Millimeter mit der Anzahl der Kilogramme gleich, um welche die Gewichte der ebenfalls auf dem Quadratmeter aufgerichtet gedachten Gassäulen verschieden sind.

Fig. 37.



2) Bestimmung des specifischen Gewichts von Dämpfen.

Bei weitem häufiger als die Bestimmung des specif. Gewichtes von Gasen kommt die Bestimmung des specifischen Gewichts der Dämpfe von Flüssigkeiten oder festen Körpern, die Bestimmung der sogenannten Dampf-

dichte vor. Es gibt hierzu im Allgemeinen zwei Methoden; nach der einen misst man das Volum des Dampfes, welches von einer bestimm-

Fig. 38.

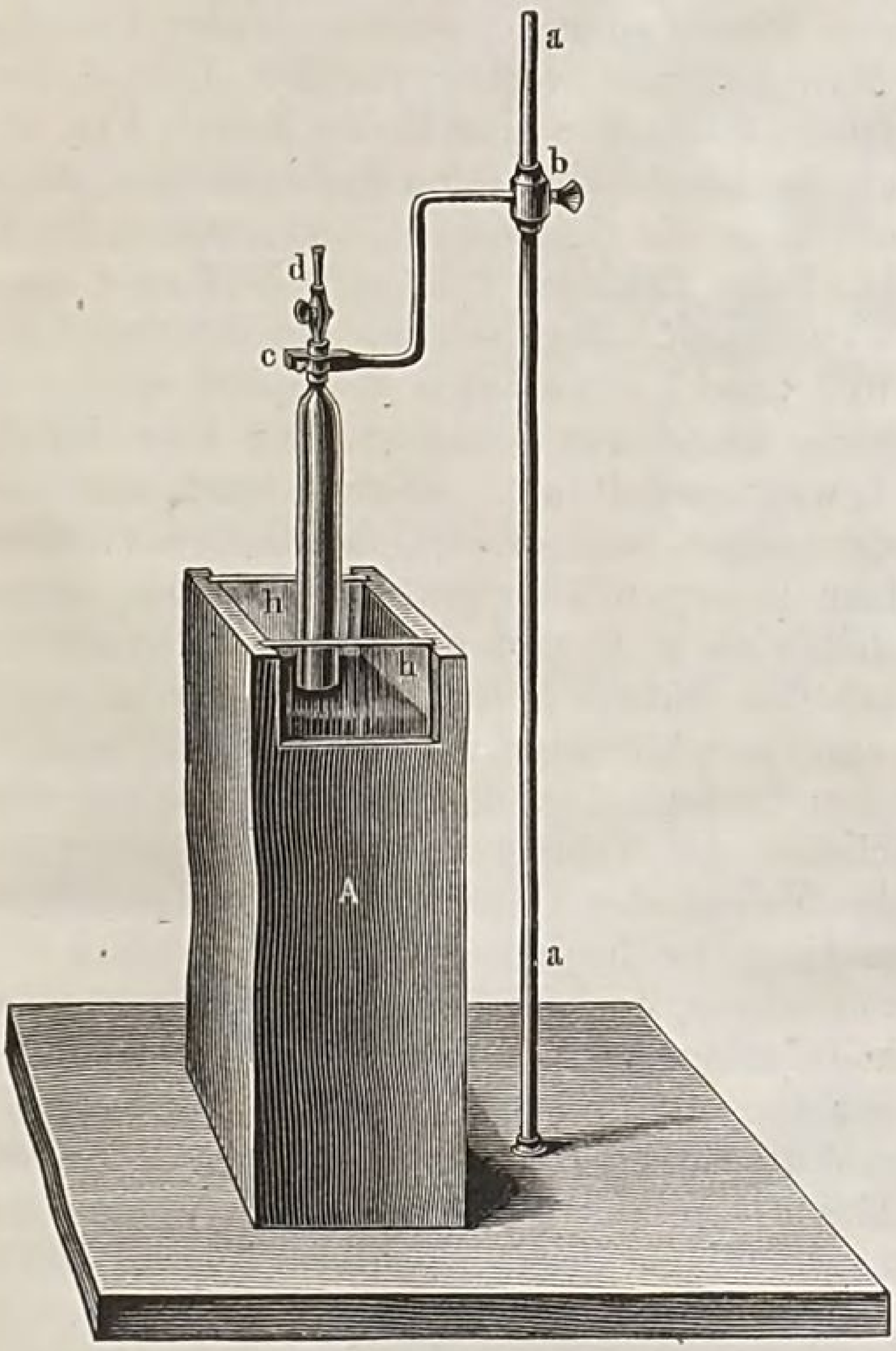
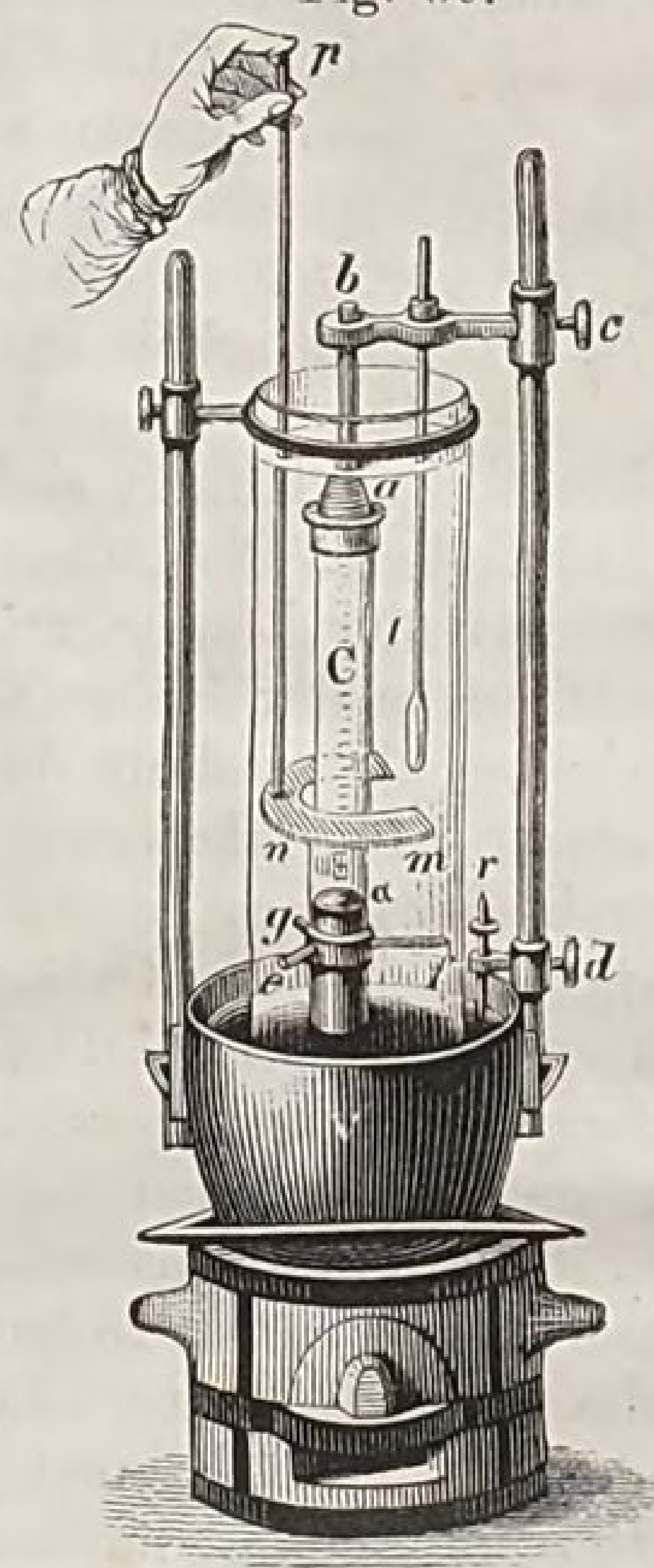


Fig. 39.



ten Gewichtsmenge des in Dampf verwandelten Körpers gebildet wird (Gay-Lussac, Hofmann, Victor Meyer), nach der anderen das Gewicht des Dampfes, welcher in einem Glas- oder Porcellangefässe von bestimmtem Volum enthalten ist (Dumas, Bunsen). Indem man dann durch Rechnung oder direct das Gewicht des gleichen Volums Luft unter demselben Druck und bei derselben Temperatur ermittelt und, durch dieses dividirt, erhält man das specif. Gewicht.

Das erstere Verfahren ist das gewöhnlich angewandte, da es bequem in der Handhabung und leicht ausführbar ist. Es ist in der letzten Zeit durch Victor Meyer besonders ausgebildet und auch für hohe Siedepunkte anwendbar gemacht. Das letztere Verfahren erfordert bedeutend mehr Substanz und wird hauptsächlich bei sehr hochsiedenden Verbindungen resp. zur Bestimmung des specif. Gewichts bei sehr hohen Temperaturen angewandt.

Das Princip der ersteren Methode stammt von Gay-Lussac[1]) her. Der von demselben angewandte, jetzt kaum noch benutzte Apparat ist in Fig. 39 abgebildet. *C* ist eine genau graduirte Glasglocke, welche, mit Quecksilber gefüllt, umgekehrt in das eiserne, zum Theil mit Quecksilber

[1]) Biot, Traité de phys. **1**, 291.

gefüllte Gefäss v gestellt und dort durch einen schweren, über das obere Ende der Glocke gestülpten Metallgriff festgehalten ist. Sie ist von einem weiteren, an beiden Enden offenen und ebenfalls in das Quecksilber des Gefässes v tauchenden Glascylinder umgeben, der mit Wasser, Oel, Glycerin oder einer anderen durchsichtigen schwer oder gar nicht siedenden Flüssigkeit gefüllt ist. Man hat nun vorher vor der Lampe aus einer dünnen und feinen Glasröhre eine kleine Kugel, Fig. 40, geblasen, die an der einen Seite eine feine Spitze besitzt, diese gewogen, erhitzt und dann die Spitze in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht. Beim Erkalten füllt sich die Kugel dann theilweise mit der Flüssigkeit. Man erhitzt nun die Kugel, bis die Flüssigkeit lebhaft siedet und taucht dann rasch die Spitze wieder in die Flüssigkeit. Nun füllt sich das Kügelchen völlig an, man schmilzt die Spitze vor der Lampe zu und wiegt wiederum. Darauf lässt man das Kügelchen in der Röhre C emporsteigen und erhitzt das Gefäss v. Das Kügelchen platzt dann bei einer gewissen Temperatur, die darin eingeschlossene Flüssigkeit verwandelt sich in Dampf und drückt das Quecksilber in der Röhre herab. Durch den Rührer p sorgt man dafür, dass die Temperatur in dem Cylinder eine gleichförmige wird. Nachdem man so hoch erhitzt (10 bis 20° über den Siedepunkt), dass alle Flüssigkeit sich in Dampf verwandelt und nachdem die Temperatur constant geworden, liest man die Temperatur t, das Volum des Dampfes V, den Barometerstand H und den Niveauunterschied der beiden Quecksilberspiegel h ab. Letzteres geschieht, indem man die Spitze des verticalen Stäbchens r, welche eben die untere Quecksilberoberfläche berührt, in die Höhe der Quecksilberoberfläche im Cylinder C stellt und den Stand derselben abliest. Zur Berechnung hat man zunächst die Höhen H und h auf 0° zu reduciren, da das Quecksilber in dem Gefäss v eine andere Temperatur hat, wie das des Barometers. Der Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers ist = 0·00018 (genauer 0·00018153) für 1°, also, wenn die Temperatur der Luft $= t_1$,

Fig. 40.



$$H_{t_0} = \frac{H}{1 + 0{\cdot}00018\, t_1} \qquad h_{t_0} = \frac{h}{1 + 0{\cdot}00018\, t},$$

also der Druck, unter welchem das Dampfvolum steht:

$$H_1 = \frac{H}{1 + 0{\cdot}00018\, t} - \frac{h}{1 + 0{\cdot}00018\, t_1}.$$

Ein dem Dampfvolum V entsprechendes Luftquantum wiegt also, da das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bei 0° und 760 mm Druck = 0·0012932:

$$V_1 = \frac{0{\cdot}0012932\, V}{1 + 0{\cdot}003665\, t}\, \frac{H_1}{760},$$

und da G Gramme Substanz angewandt waren, so ist das specif. Gewicht

$$S = \frac{G}{V_1} = \frac{G(1 + 0{\cdot}003665\, t)\, 760}{0{\cdot}0012932\, V H_1}.$$

Es sei z. B. das Kügelchen mit Alkohol gefüllt gewesen und habe 0·1047 g Substanz enthalten, es sei also $G = 0{\cdot}1047$. Das Volum V ferner sei = 82·5 cbcm bei 110°, die Höhendifferenz h der beiden Quecksilberoberflächen sei = 98 mm, der Barometerstand H 752·3 und die Lufttemperatur 15°. Die auf 0° reducirte Höhendifferenz ist dann

$$h_{t_0} = \frac{98}{1 + 110 \times 0\cdot00018153} = 96\cdot1 \text{ mm}$$

und der Barometerstand

$$H_{t_0} = \frac{752\cdot3}{1 + 15 \times 0\cdot00018153} = 750\cdot3 \text{ mm},$$

also der Druck $H_1 = 750\cdot3 - 96\cdot1 = 654\cdot2$ mm. Das specif. Gewicht des Alkoholdampfes ist daher

$$S = \frac{0\cdot1047\,(1 + 0\cdot003665 \times 110)\,760}{0\cdot0012932 \times 82\cdot5 \times 654\cdot2} = 1\cdot600.$$

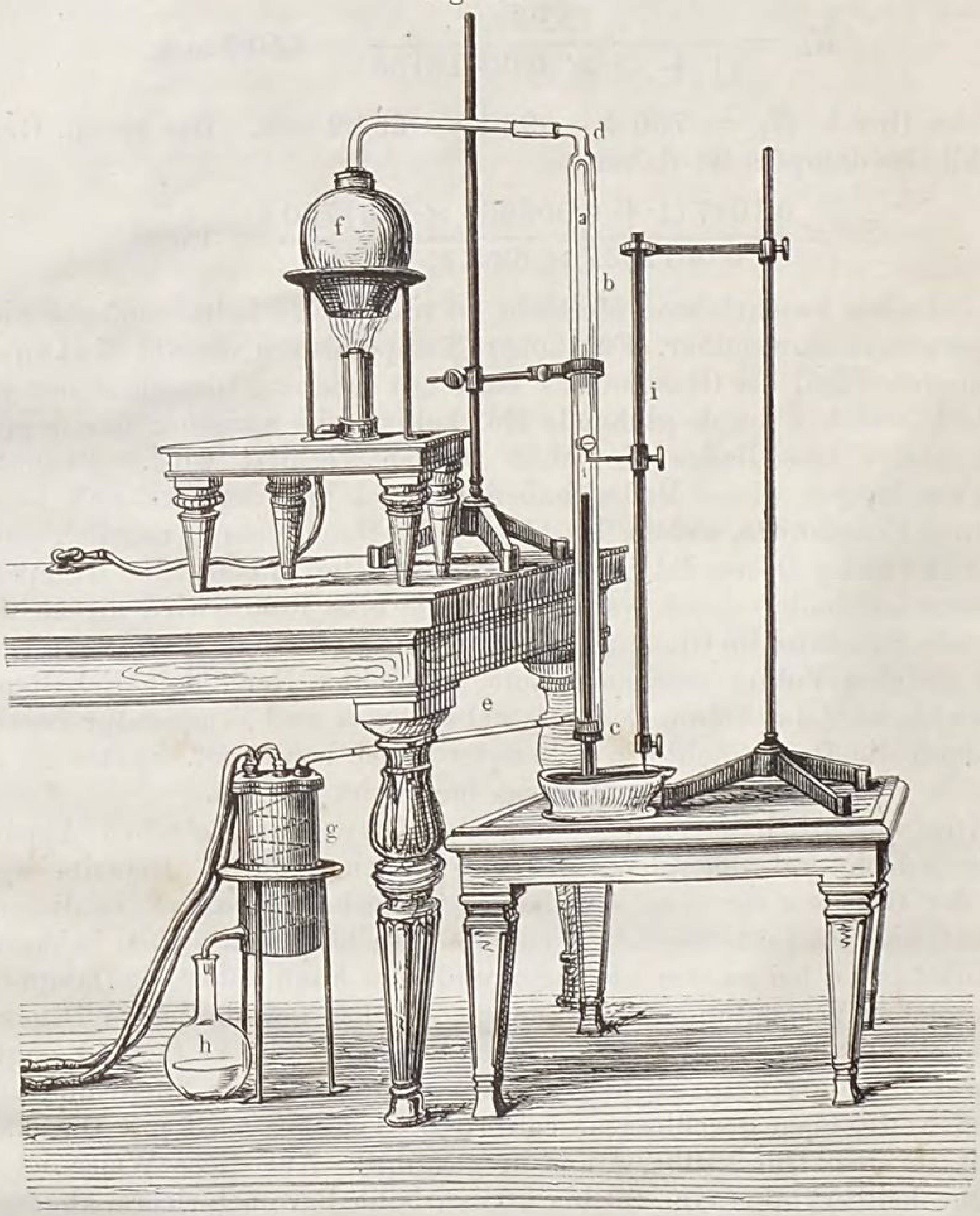
Die eben beschriebene Methode ist nur für verhältnissmässig niedere Temperaturen anwendbar. Für höhere Temperaturen umgibt Natanson [1]) den oberen Theil der Glasglocke *c* statt mit heisser Flüssigkeit mit einem Luftbad, welches durch glühende Holzkohlen, die zwischen der doppelten Blechwand dieses Bades eingefüllt werden, erhitzt wird. Sämmtliche Blechwandungen dieses Bades haben parallel mit der Axe und in einer Richtung Einschnitte, welche das Ablesen des Dampfvolums möglich machen. A. Grabowsky [2]) wendet zwei Röhren an, die auf dieselbe Temperatur in einem Luftbade erhitzt werden. In die eine Röhre wird die zu untersuchende Substanz im Glaskügelchen, in die andere ein dem Dampfe möglichst gleiches Volum trockener Luft gebracht. Nach dem Erkalten des Apparates wird das Volum der Luft nebst Druck und Temperatur bestimmt und dann die Dampfdichte in bekannter Weise berechnet. Später ist diese Methode von L. Pfaundler [3]) etwas modificirt worden.

Die wesentlichste Verbesserung des Gay-Lussac'schen Apparates wurde jedoch erst von A. W. Hofmann [4]) eingeführt. Derselbe wendet statt der Glocke *c* ein etwa 1 m langes Glasrohr an, so dass in diesem im oberen Theil ein luftleerer Raum entsteht. In letzterem sieden bekanntlich alle Substanzen bei weitem niedriger und man kann daher die Dampfdichte auch solcher Verbindungen bestimmen, die bei gewöhnlichem Druck nur sehr hoch oder überhaupt nicht unzersetzt sieden. Fig. 41 (a. f. S.) zeigt den Apparat in seiner ursprünglichen Form. Die etwa 1 m lange und 15 bis 20 mm weite, oben geschlossene calibrirte Glasröhre *a* ist mit Quecksilber gefüllt in einer Quecksilberwanne umgestülpt. Auf diese Weise ist über der Quecksilberkuppe eine 20 bis 30 cm hohe Barometerleere abgesperrt, welche man nach Bedürfniss durch Verlängerung der Röhre noch mehr oder weniger vergrössern kann. Der obere Theil der Röhre ist mit einer 30 bis 40 mm weiten und 80 bis 90 cm langen Glashülle umgeben. Diese Glashülle verengt sich oben zu einem Zuleitungsrohr von mässiger Weite, welches rechtwinklig umgebogen ist; unten umfängt diese Hülle einen um die Barometerröhre gelegten Kork, welcher gleichzeitig von einer Abzugsröhre durchsetzt ist. Durch den zwischen Barometerröhre und Glashülle gebildeten Raum strömt nun, aus einem Glas- oder Kupfergefässe entwickelt, oben ein-, unten austretend, je nach den Umständen der Dampf

[1]) Ann. Chem. Pharm. **98**, 301. Abbildung des Apparats siehe Kekulé, Lehrb. der org. Chemie **1**, 52. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **138**, 174 (1866). — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 575. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1868, 198.

siedenden Wassers oder Anilindampf, oder der Dampf irgend einer anderen Flüssigkeit von constantem Siedepunkt. Bei Anwendung von Wasser treten die unten ausströmenden Dämpfe ohne Weiteres in die Atmosphäre;

Fig. 41.



hat man sich des Anilins oder einer anderen hochsiedenden Flüssigkeit bedient, so lässt man sich diese in *g* condensiren. Die Substanz wird statt in zugeschmolzenen Kügelchen, in kleinen Glasröhren mit eingeriebenem Stöpsel (Fig. 42) abgewogen und diese dann in dem Rohr *a* aufsteigen gelassen. Der Stöpsel springt in der Barometerleere entweder sogleich, oder beim Durchleiten des Dampfes heraus. Sobald der ziemlich rasch entwickelte Dampf hinreichend lange hindurchgeströmt und die Temperatur constant geworden ist, liest man, wie bei der gewöhnlichen Gay-Lussac'schen Methode, das Volum des Dampfes V, den Niveauunterschied der Quecksilberoberfläche und den Barometerstand ab. War die angewandte Temperatur höher wie 100^0, so muss man auch die Tension des Quecksilberdampfs berücksichtigen.

Fig. 42.



Es muss also von der auf 0° reducirten Quecksilbersäule des Barometers ausser dem Niveauunterschied noch die zugehörige Tension des Quecksilberdampfes abgezogen werden. Bezeichnen wir die letztere mit s, so ist die Dampfdichte:

$$S = \frac{G(1 + 0{\cdot}00366\,t)\,760}{0{\cdot}0012932\,V(H_1 - s)}.$$

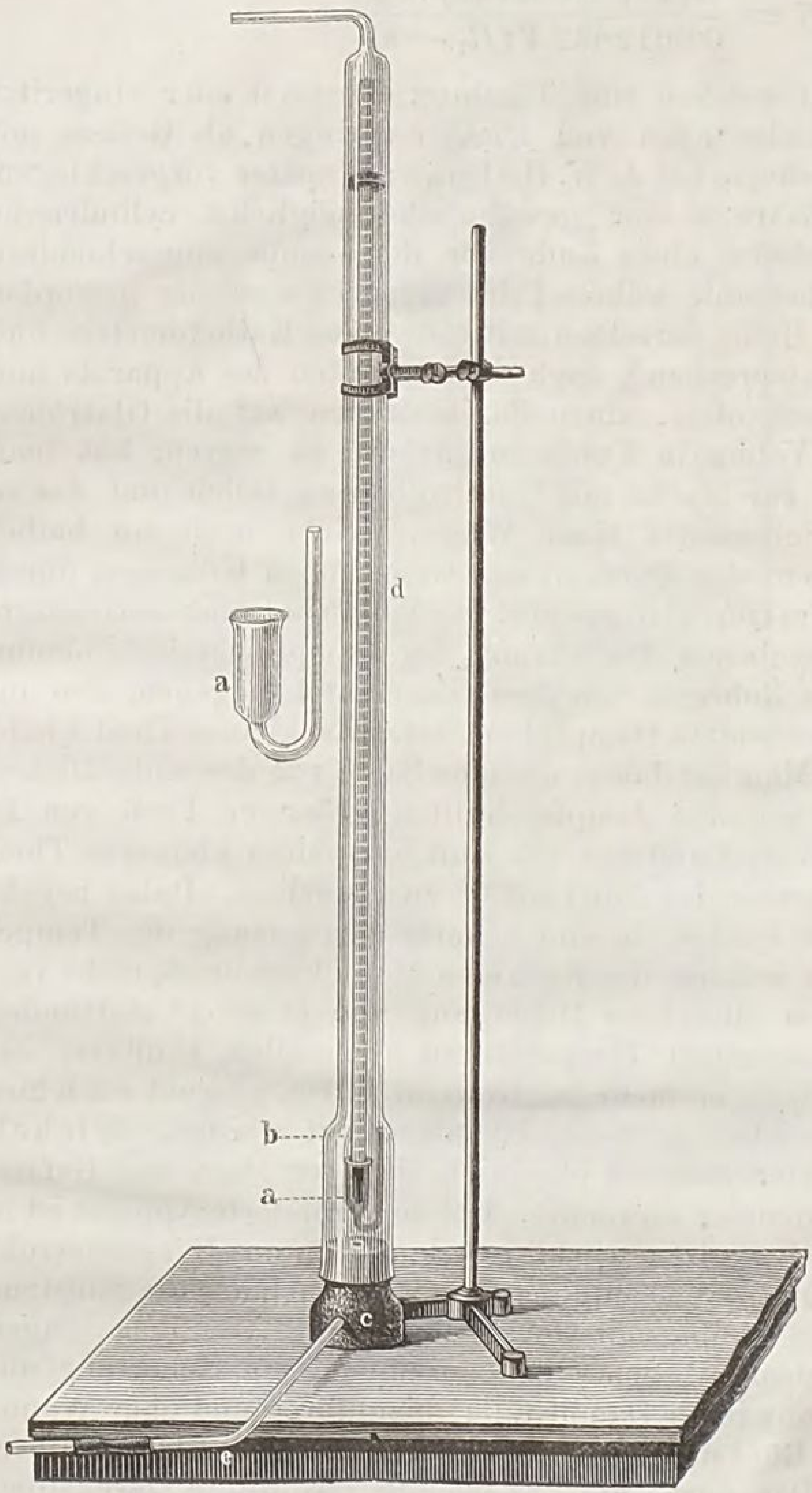
Da Glasgefässe, auf welchen eine Theilung eingeätzt oder eingeritzt ist, bei Temperaturveränderungen viel leichter springen als Gefässe mit unversehrter Glasoberfläche, so hat A. W. Hofmann[1]) später vorgeschlagen, statt der graduirten Röhre a eine gewöhnliche möglichst cylindrische Glasröhre zu nehmen, deren eines Ende vor der Lampe zugeschmolzen ist. Sobald die Quecksilbersäule während des Versuchs stationär geworden ist, bestimmt man die Höhe derselben mittelst eines Kathetometers und klebt der Einstellung entsprechend, nach dem Erkalten des Apparats und der Entfernung des Glasmantels, einen Papierstreifen auf die Glasröhre. Um das so bestimmte Volum in Kubikcentimetern zu wissen, hat man die Röhre nur noch bis zur Marke mit Quecksilber zu füllen und das so erhaltene Quecksilber-Volum auf einer Wage, welche noch ein halbes Gramm angibt, zu wiegen; der Quotient des Gewichts in Grammen durch das specifische Gewicht des Quecksilbers gibt das Volum in Cubikcentimetern.

Bei der oben angegebenen Ausführung der Dampfdichtebestimmung ist der grösste Theil des Rohres a von dem Glasmantel umgeben, also auf die Temperatur des angewandten Dampfes erhitzt. Ein kleiner Theil bleibt aber von Luft umspült. Man hat daher, um eine Säule von der einheitlichen Temperatur 0° zu erhalten, den dampfumhüllten grösseren Theil von T^0 (Temperatur des Dampfbades) und den von Luft umspülten kleineren Theil der Säule von t^0 (Temperatur der Luft) auf 0° zu reduciren. Dabei begeht man aber offenbar einen Fehler, da eine scharfe Abgrenzung der Temperaturen an der Stelle, an welcher der Kork den Mantel schliesst, nicht vorhanden ist, vielmehr ein allmäliger Uebergang von t^0 zu T^0 stattfindet. Dieser Fehler ist bei niedrigen Temperaturen ohne allen Einfluss, bei höheren Temperaturen kann er mehr ins Gewicht fallen, obwohl auch hier die Ergebnisse des Versuchs nur wenig beeinträchtigt werden. Wichelhaus[2]) hat diesen Fehler dadurch eliminirt, dass er statt des Gefässbarometers ein Heberbarometer anwendet. Der so veränderte Apparat ist in Fig. 43 (a. f. S.) abgebildet. a ist ein Schliffstück, das an das Barometerrohr passt und in der Quecksilberwanne aufgeschoben wird, nachdem die Substanz eingeführt ist. Dasselbe bleibt, mit Quecksilber gefüllt, an dem langen Rohr hängen, macht also mit demselben zusammen ein Heberrohr aus und gestattet dasselbe ganz in die Dampfhülle einzuführen und ohne Wanne weiterzuarbeiten. Die Rücksicht auf verschieden erwärmte Quecksilbersäulen fällt also fort. Das durch die Erwärmung verdrängte Quecksilber fliesst aus der engen Oeffnung des Schliffstücks ab und geht mit den Dämpfen durch das Rohr c in den Kühler und in die Vorlage. Die Linie b bezeichnet den constanten Punkt auf der in Cubikcentimeter und Millimeter getheilten Röhre, der ein- und für allemal zur Ablesung der zurückbleibenden Quecksilbersäule benutzt wird. Das äussere Rohr d hat die

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1304. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 166.

Form eines Lampencylinders, damit das zu erzeugende Dampfvolum nicht zu gross sei, und das Ganze ruht auf einem grossen Korke *c*, aus dem das Leitungsrohr *e* noch oberhalb der Tischfläche austritt. Das innere Rohr ist vermittelst eines Korkes nahe an dem geschlossenen Ende in dem Glasmantel befestigt.

Fig. 43.



Dieser Apparat hat den Nachtheil, dass derselbe minder einfach und daher kostspieliger und zerbrechlicher als das Gefässbarometer ist und stets nur einen Versuch anzustellen gestattet. Auch tritt bei der kleinen Quecksilbermenge, die das Heberrohr enthält, schon bei verhältnissmässig nur geringen Schwankungen Luft oder der zum Erhitzen dienende Dampf in die Barometerröhre ein. A. W. Hofmann[1]) hält es deshalb für zweckmässiger, das Gefässbarometer beizubehalten und bei diesem den Glasmantel so zu verlängern, dass der untere Rand desselben in die Quecksilberwanne taucht, oder noch einfacher in folgender Weise zu verfahren: Das Barometer wird auf eine dicke, auf dem Boden der Wanne liegende Kautschukplatte gestellt, welche auf eine Eisenscheibe mit über den Spiegel des Quecksilbers hervorragendem Griff aufgekittet ist. Auf der einen Seite des Kautschuks ist eine Rinne eingeschnitten, durch welche das Quecksilber in der Röhre frei mit dem Quecksilber der Wanne com-

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1304.

municirt. Wenn der Dampf durch den Mantel streicht, welcher jetzt nur etwa 40 cm länger als das Vacuum zu sein braucht, so fliesst das verdrängte Metall durch die Rinne in die Wanne. Sobald die Quecksilbersäule in dem Barometer stationär geworden ist, verschiebt man die Kautschukplatte so, dass sich die Mündung des Rohres durch die Unterlage schliesst, wodurch das Quecksilber in der Röhre von dem in der Wanne vollständig getrennt wird. Diese Verschiebung geschieht mit Hülfe des über den Spiegel der Wanne hervorragenden Griffs der Eisenscheibe, auf welcher die Kautschukplatte befestigt ist, da sich durch Eintauchen der Finger der Spiegel des Quecksilbers in der Wanne und mithin auch der Stand des Metalles in der Röhre erhöhen würde. Nachdem man zur Bestimmung des Volums das Kathetometer eingestellt hat, lässt man den Apparat erkalten, und beobachtet nun nach Verlauf einer Stunde die Höhe der eingeschlossenen Quecksilbersäule von der gleichförmigen Lufttemperatur t^0, welche man dann ohne Weiteres auf 0^0 reduciren kann.

Bei Anwendung hoch siedender und nicht so leicht in grosser Menge zu erhaltender Substanzen zur Erhitzung des Rohres, wie Toluidin, Xylidin, Benzoesäure-, Methyl-, Aethyl- oder Amyläther, ist es ferner zweckmässig, den Dampf von unten statt von oben zuzuleiten und für Rückfluss der condensirten Flüssigkeiten in den Siedekolben Sorge zu tragen. Dazu sind die Korke sowohl des Siedekolbens als auch des Glasmantels doppelt durchbort und von den beiden, die Verbindung herstellenden Glasröhren beginnt die eine, für die Zufuhr des Dampfes bestimmte unter dem Kork des Kolbens und endigt 4 bis 5 cm über dem Kork des Mantels, während die zweite, für den Rückfluss der Flüssigkeit bestimmte, gerade über dem Kork des Mantels beginnt und bis nahe auf den Boden des Kolbens hinabreicht. Bei dieser Disposition des Apparats sind 100 bis 150 cbcm Flüssigkeit ausreichend. Wenn man einen Mantel wählt, der etwa 40 cm über die Kuppe des Barometers emporragt, so wird in dem oberen Theil alle Flüssigkeit verdichtet und man erhält, ob man mit Anilin, Aethylbenzoat oder Amylbenzoat arbeitet, im Laufe von 20 bis 25 Minuten eine vollkommen constante Temperatur.

Sehr zweckmässig ist es, besonders wenn häufig Dampfdichtebestimmungen ausgeführt werden, einen kupfernen Siedekolben anzuwenden und auch die Verbindung mit dem Mantel in Metall herzustellen. Zu dem Ende ist das Barometerrohr von einer 12 bis 15 cm hohen Kupferhülse umfangen, deren oberer Theil, in welchen der Mantel einpasst, etwa 4·5 cm weit ist, während der untere, in welchem das Barometer mit einem Kork befestigt ist, eine Weite von 3·5 cm hat. In die Cylinderwand der Hülse sind die beiden Röhren eingelöthet, welche die Verbindung zwischen dem Mantel und dem Siedekolben herstellen. Das untere Ende dieser Röhren durchsetzt eine Kupferscheibe, welche mit Ueberfangschrauben auf die Flantsche des Kupferkolbens aufgepresst wird. Die Dichtung geschieht mit Pappe, welche, so oft der Apparat geöffnet wird, erneuert werden muss. Die Metallvorrichtung bietet überdies den Vortheil, dass man den Apparat, ehe man ihm die extreme Temperatur gibt, bequem vorwärmen kann. Zu dem Ende sitzt in der Röhre, welche den Dampf einführt, ein Hahn, den man beim Anheizen des Siedekolbens schliesst. Die Folge ist, dass die erwärmte Flüssigkeit durch die mit der Erwärmung

vermehrte Spannkraft der in dem obern Theil des Kolbens befindlichen Luft in den Raum zwischen Barometer und Glasmantel gehoben wird. Ist der Apparat auf eine dem Siedepunkt der Flüssigkeit nahen Temperatur gebracht, so öffnet man den Hahn, wodurch die Flüssigkeit in den Kolben zurückfliesst und nun alsbald die Dampfentwicklung beginnt.

Es lassen sich nach der Hofmann'schen Methode die Dampfdichten von Verbindungen, die bei 120° und selbst bei 150° (nach A. Schröder bis 182°) sieden, noch mit grosser Schärfe im Dampfe des siedenden Wassers bestimmen. Ebenso ist der Dampf des bei 185° siedenden Anilins heiss genug, um die Dampfdichte des Anilins selbst, des bei 198° siedenden Toluidins und des bei 218° siedenden Naphtalins, und nach A. Schröder[1]) selbst des bei 291° siedenden Cumarins mit Sicherheit zu ermitteln. A. W. Hofmann bestimmte die Dampfdichte der Benzoesäure (Siedepunkt 250°) im Dampfe des Aethylbenzoats (Siedepunkt 212°).

Um bei noch niedrigeren Temperaturen arbeiten zu können, wendet J. W. Brühl[2]) Röhren von 1·5 m Länge und eine sehr kleine Menge (jedoch nicht unter 10 mg) der zu untersuchenden Sustanz an. Das Rohr braucht nicht getheilt und nicht genau cylindrisch noch ganz geradlinig zu sein. Es hat etwa 18 mm lichte Weite und 1·5 mm Wandstärke und ist, um es mit Quecksilber gefüllt (etwa 5 kg) bequem mit dem Finger schliessen und umkehren zu können, am offenen Ende vor der Lampe etwas zusammengeschmolzen. Durch Umkehren dieses Rohres in der Wanne wird ein Vacuum von ca. 190 cbcm erhalten. Zur genauen Volumbestimmung wird das Rohr etwa 820 mm vom offenen Ende entfernt mit einem auf die Längsaxe senkrechten Strich vermittelst einer feinen Feile versehen, das Rohr genau bis zur Marke mit reinem Quecksilber gefüllt und Gewicht und Temperatur desselben bestimmt. Es betrage der auf diese Weise bestimmte Inhalt des Rohres bis zur Marke 185·513 cbcm. Nun wird in einen kleinen 15 cbcm fassenden Glascylinder Quecksilber gegossen, der Inhalt in das bis zur Marke schon gefüllte Rohr entleert und diese Operation noch zweimal wiederholt. Die Zunahme der Quecksilberhöhe wird jedesmal genau gemessen. Sie betrug in einem Fall 57·3, 57·6, 57·5 mm, im Mittel 57·467 mm, also war 1 mm = 0·261 cbcm. Das Volum eines abgesperrten Dampfes wird demnach bestimmt, wenn die in Millimetern ausgedrückte Entfernung der Quecksilber-Kuppe von der Marke mit 0·261 multiplicirt und dieses Product zu dem ein- und für allemal bekannten Volume (bis zur Marke = 185·513 cbcm) addirt wird.

Um bei der Ausführung der Bestimmung einen gewöhnlichen Glasmantel (wie Fig. 41) anwenden zu können, aber dennoch den durch die ungleiche Temperatur des erhitzten und nicht erhitzten Theils der Quecksilbersäule hervorgebrachten Fehler zu eliminiren, wird, nachdem das Rohr mit Quecksilber gefüllt und in die, zur Vermeidung von Niveaudifferenzen bis zum Ueberlaufen gefüllte Wanne umgestülpt ist, dasselbe ohne die Substanz einzuführen erhitzt, und sobald die Quecksilberhöhe constant geworden, dieselbe (b) gemessen. Hierauf lässt man etwas erkalten, führt die Substanz ein, erhitzt abermals und liest (wieder bei ganz gefüllter Wanne) die Höhe der Säule (b'), sowie das Volum v des Dampfes ab.

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1871, 1871. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1368.

Der Druck B in Millimetern Quecksilber von 0° berechnet sich dann nach der Gleichung, wenn t die Temperatur des Dampfes bei den beiden Messungen bedeutet:

$$B = \frac{b - b'}{1 + 0{\cdot}000181\, t}$$

und das specifische Gewicht ist also, wenn G die Menge der angewandten Substanz bedeutet:

$$s = \frac{G\,(1 + 0{\cdot}00366\, t)\; 760}{0{\cdot}0012932\; v\,.\,B}.$$

Es gelang Brühl auf diese Weise die Dampfdichte bei ca. 250° siedender Körper im Wasserdampf und die bis 360° siedenden im Anilindampf zu bestimmen.

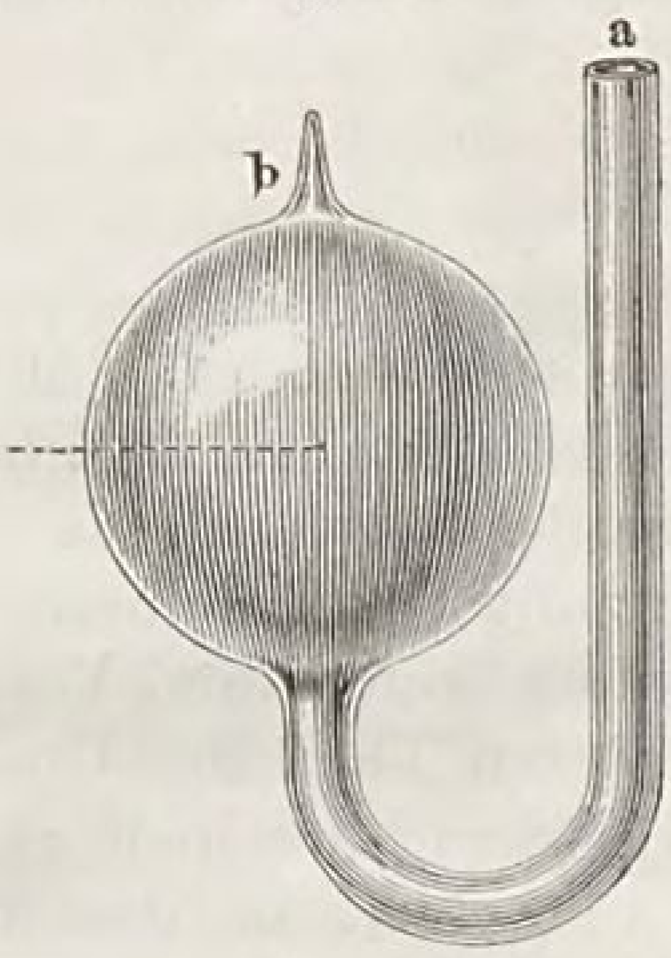
Bei Anwendung von Naphtalindämpfen zur Erhitzung des Barometerrohrs ist es zur vollständig gleichmässigen Erhitzung und zum Vorwärmen nach C. Engler[1]) sehr zweckmässig, den unteren Theil des Umhüllungsrohrs nach Art und Weise der Liebig'schen Kühler mit einem ca. $5^1/_2$ cm weiten hartgelötheten Kupferblechrohr zu umgeben, in dessen unteres Ende das gläserne Umhüllungsrohr mittelst eines Kautschukringes eingepasst wird. Unten seitlich an dem Kupferrohr und gerade über dem Kautschukring mündend befindet sich ein etwa 20 cm langer Röhrenansatz, ähnlich wie dies bei den Heisswassertrichtern der Fall ist. Das untere Ende dieses Ansatzes ist auf ca. 1 cm verengt und nur mittelst eines Korkes verschlossen, um die Flüssigkeit nachträglich entfernen zu können. Der Raum zwischen Kupfercylinder und Umhüllungsrohr wird mit einer hochsiedenden Flüssigkeit, z. B. den schwer siedenden Oelen der Paraffinfabriken (ca. 250° Siedepunkt), gefüllt, mittelst des Röhrenansatzes auf ca. 200° erhitzt und erst nach ca. $^1/_2$ Stunde, um das Quecksilber im Barometerrohr vorzuwärmen, der Naphtalindampf eingeleitet. Das untere zum Ableiten der Naphtalindämpfe dienende Rohr ist zweckmässig von Messing, um es erhitzen und dadurch ein Verstopfen durch erstarrtes Naphtalin verhindern zu können.

Eine noch weitergehende Veränderung des Gay-Lussac'schen Verfahrens als die Ausführung desselben im Barometerrohr besteht darin, dass man nicht das Volum des Dampfes bestimmt, sondern die von dem entwickelten Dampf ausgetriebene Quecksilbermenge wägt. Diese so veränderte Methode wurde zuerst von A. W. Hofmann[2]) zur Bestimmung der Dampfdichte des Triäthylphosphinoxyds angewandt, indem er diese Substanz in dem geschlossenen Schenkel einer U-förmig gebogenen, mit Quecksilber gefüllten Röhre in einem hohen Paraffinbad erhitzte und das Gewicht des aus dem engen Schenkel ausgetriebenen Quecksilbers bestimmte. Diese Methode wurde später von Th. Wertheim[3]) mit der Modification benutzt, dass er nicht das ausgeflossene, sondern das in der Röhre zurückgebliebene Quecksilber wog, von W. M. Watts[4]) und Frerichs[5]) verbessert und in neuerer Zeit namentlich von Victor Meyer ausgebildet. Letzterer[6])

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1419. — [2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl., **1**, 10. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **123**, 173; **127**, 81; **130**, 269. — [4]) Zeitschr. Chem. 1867, 481; Jahresb. f. Chem. 1867, 31. — [5]) Ann. Chem. **185**, 199. — [6]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1216.

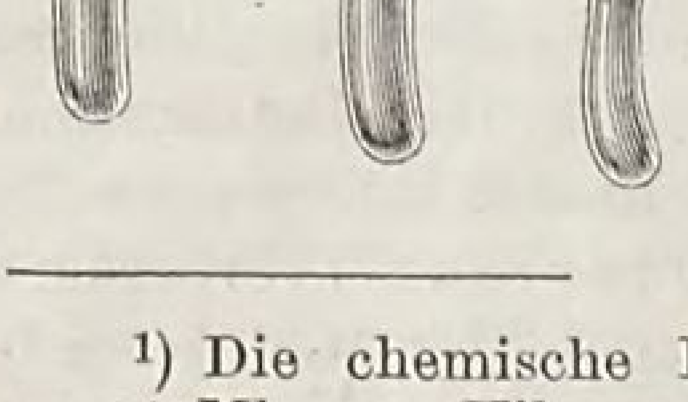
hat dieselbe zunächst für höhere Temperaturen und zwar für den Siedepunkt des Schwefels ausgearbeitet. Er benutzt dabei als Sperrflüssigkeit die Wood'sche Metalllegirung (15 Thle. Wismuth, 8 Thle. Blei, 4 Thle. Zinn und 3 Thle. Cadmium), welche bei 70^0 schmilzt und mit der sich daher fast so bequem wie mit Quecksilber arbeiten lässt[1]). Denkt man sich ein Glasgefäss von der in Fig. 44 abgebildeten Form mit der Legirung von bestimmter Temperatur, z. B. dem Siedepunkt des Wassers, ganz gefüllt, in die Kugel eine abgewogene Menge Substanz eingeführt und darauf das Ganze in ein Bad von kochendem Schwefel gebracht, so ist die Menge des bei *a* auslaufenden Metalls bedingt: Erstens durch die Ausdehnung, die das Metall in Glasgefässen beim Erhitzen vom Siedepunkt des Wassers bis zu dem des Schwefels (100^0 bis 444·2^0 [2])) erleidet und zweitens durch das Volum des gebildeten Dampfes der Substanz. Hat man nun ein- für allemal den Gewichtsverlust, den je 1 g der Legirung durch Erhitzung von 100^0 bis 444·2^0 in bei 100^0 ganz gefüllten Gefässen durch Ausfliessen erleidet, sowie das specifische Gewicht des Metalls bei 444^0 bestimmt, so ergibt sich aus den Wägungen 1) der Substanz, 2) der Gesammtmenge angewandten Metalls, 3) der Menge ausgeflossenen Metalls, endlich unter Berücksichtigung des Drucks und der Temperatur (die immer = 444^0 ist) die Dampfdichte der Substanz. V. Meyer fand nun, dass 1 g Wood'scher Legirung von 444^0 ein Volum von 0·1092 cbcm einnimmt und dass 1 g derselben beim Erhitzen von 100^0 auf 444^0 im Mittel 0·036 g durch Ausdehnung verliert.

Fig. 44.



Zur Ausführung der Bestimmung wird die zu untersuchende Substanz in (ein wenig gekrümmten) Glaseimerchen, die beistehend (Fig. 45) in natürlicher Grösse abgebildet sind, abgewogen (etwa 0·05 g). Dazu wird das zuvor genau gewogene Eimerchen an einen Platindraht gebunden, in der in einem engen Reagensrohr geschmolzenen Substanz untergetaucht, nach dem Erkalten der Draht entfernt und zurückgewogen, oder, wenn hierzu zu wenig Substanz vorhanden, diese in kleine Stücke zerschlagen, in das Eimerchen gebracht und in diesem zusammengeschmolzen. Nicht schmelzbare Substanzen müssen in Form feinsten Pulvers in die Eimerchen gedrückt werden. Bei Untersuchung von Flüssigkeiten benutzt man kleine Stöpselgläschen, wie sie in Fig. 46 abgebildet sind. Das Gefäss wird dann in die sorgfältig gereinigte und getrocknete Kugelröhre bei *a*, Figur 44, eingeführt. Diese, deren Capillare bei *b* noch offen ist, wird sammt dem die Substanz enthaltenen Eimerchen auf einer grö-

Fig. 45. Fig. 46.



[1]) Die chemische Fabrik von Dr. Schuchard in Görlitz liefert dieselbe zu 14 Mk. pro Kilogramm.

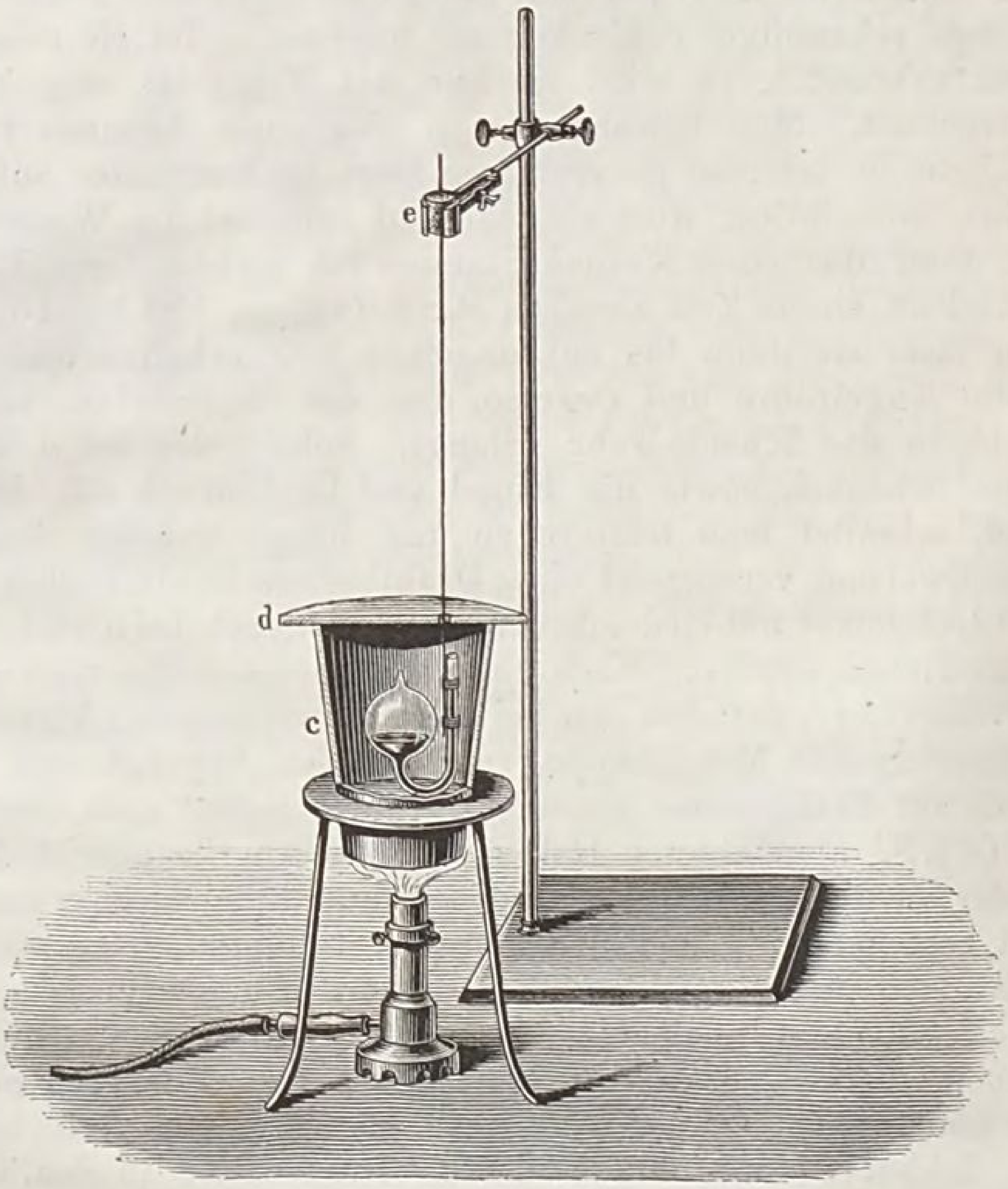
[2]) Der Siedepunkt des Schwefels unter Normaldruck ist = 448·4^0. Victor Meyer beobachtete den Siedepunkt des Wassers in Zürich zu 98^0 und nimmt den Siedepunkt des Schwefels zu 444·2^0 an, welchem nach Regnault ein Druck von 723·5 mm entspricht. Vergl. S. 547.

beren Wage bis auf Decigramme gewogen, dann an dem Schenkelrohr *a* in eine, an einem Stativ befestigte Klammer gespannt und mit der Legirung gefüllt. Letztere hat man zuvor, wenn sie zum ersten Male gebraucht wird, einige Male unter Benzol, dann unter Weingeist auszukochen und darauf andauernd im Wasserbad unter Umrühren und Entfernen einer kleinen Menge schaumiger Schlacken zu trocknen. Ist sie schon zu Bestimmungen gebraucht, so wird sie nur mit Weingeist ausgekocht und ebenso getrocknet. Man bewahrt sie in einer, mit Ausguss versehenen Porcellanschale, in der man sie erstarren lässt, im Exsiccator auf. Um sie in die Röhre einzufüllen, wird sie jedesmal zunächst im Wasserbade geschmolzen, dann über einer kleinen Flamme zur vollständigen Entfernung der Feuchtigkeit einige Zeit ziemlich stark (auf ca. 150 bis 180° C.) erhitzt; man lässt sie dann bis auf ungefähr 100° erkalten und giesst sie bei *a* in die Kugelröhre und zwar so, dass das die Substanz enthaltende Gefäss nicht in das Schenkelrohr gelangt. Sobald der bei *a* scharf abgeschnittene Schenkel, sowie die Kugel und Capillare *b* mit dem Metall gefüllt sind, schmilzt man letztere zu und hängt nun den Apparat mit Metall freischwebend vermittelst eines Drahthalters in ein Becherglas, oder besser ein Blechgefäss mit siedendem Wasser, wodurch bei *a* einige Tropfen Metall ausgetrieben werden. Nach einigen Minuten zieht man denselben aus dem Wasserbade, entfernt den bei *a* aufschwimmenden Wassertropfen, sowie die überragende Metallkuppe, trocknet den Apparat und wägt ihn abermals bis auf Decigramme genau. Darauf befestigt man ihn an einem in Fig. 47 (a. f. S.) abgebildeten Halter von starkem Eisendraht durch Umschlingen der an denselben festgebundenen, aus dünnem, eisernem Claviersaitendraht bestehenden Fäden in verticaler Stellung.

Das Erhitzen im Schwefeldampfe geschieht in einem gusseisernen Tiegel *c* von ca. 400 cbcm Inhalt. In diesem hat man vor der Ausführung der beschriebenen Operationen ca. 120 bis 130 g Schwefel gebracht, diesen geschmolzen und wieder erstarren gelassen, damit er eine feste horizontale Oberfläche bildet. Man führt nun den Drahthalter in den Tiegel ein, schiebt den in der Mitte mit einer 4 bis 5 mm weiten Durchbohrung versehenen, ca. 4 mm dicken eisernen Deckel *d* über den Draht, befestigt letzteren oben mittelst eines Korkstopfens in der Klammer *e* und gibt durch passendes Schieben des schweren Deckels *d* dem Drahthalter eine solche Stellung, dass die Glaskugel ungefähr die Mitte des Tiegels einnimmt. Man erhitzt darauf mittelst eines guten Bunsen'schen Vierbrenners den Tiegel. Nach etwa 20 Minuten beginnt der Schwefel lebhaft zu sieden und es dringt aus den Fugen zwischen Deckel und Tiegel ein prasselnder Schwefeldampfstrom, welcher sich an der Luft zu einer langen Stichflamme entzündet. Man setzt das Kochen noch 4 Minuten fort, löscht dann die Flamme des Brenners und hebt nach Entfernung des Deckels das Gefäss am Draht aus dem Tiegel. Um nun die Metallsäule, unter deren Druck das Gasvolum in der Kugel steht, zu kennen, markirt man im Augenblicke des Heraushebens den Spiegel des Metalls in der Kugel durch Berührung mit einem Glasstäbchen, an dessen Spitze man einen Tropfen Siegellack angeschmolzen hat. Man kann dann nach dem Erkalten vermittelst eines Millimetermaassstabes die Höhe der wirksamen Säule im Schenkelrohr bestimmen. Die gefundene Millimeterzahl muss, da das specifische Gewicht des Metalls von 444·2° sich zu dem des Queck-

silbers wie 2 : 3 verhält, mit $^2/_3$ multiplicirt und zu der den Barometerstand angebenden Millimeterzahl addirt werden. — Der Kugelapparat wird, nachdem er ein wenig abgekühlt und abgewischt ist, bis auf Decigramme

Fig. 47.



(ohne den Halter) gewogen. Bedeutet nun G das Gewicht der angewandten Substanz, b das des angewandten, a das des ausgeflossenen Metalles, P den Barometerstand, p die Länge der das Niveau in der Kugel überragenden Metallsäule, so ist die gesuchte Dampfdichte

$$S = \frac{G\,14\,146\,000}{(a - 0{\cdot}036\,b)\,(P + {}^2/_3\,p)}.$$

Um das in den Tiegel ergossene Metall wieder zu gewinnen, lässt man den Schwefel durch passende Erhitzung vollkommen dickfliessend werden und stülpt den Tiegel um; das Metall fliesst dann blank wie Quecksilber, ohne Spuren von Schwefel mitzuführen, aus.

P. Perrenoud[1]) wendet zur Ausführung dieses Verfahrens bei niederer Temperatur ein Oelbad an und entfernt das anhängende Oel durch Eintauchen in warmes hochsiedendes Benzol. Der Ausdehnungsverlust von 1^0 der Legirung (von 98^0 bis 260^0) beträgt 0·0169, und das Volum eines Grammes bei 260^0 ist 0·1064 cbcm.

[1]) Ann. Chem. **187**, 77.

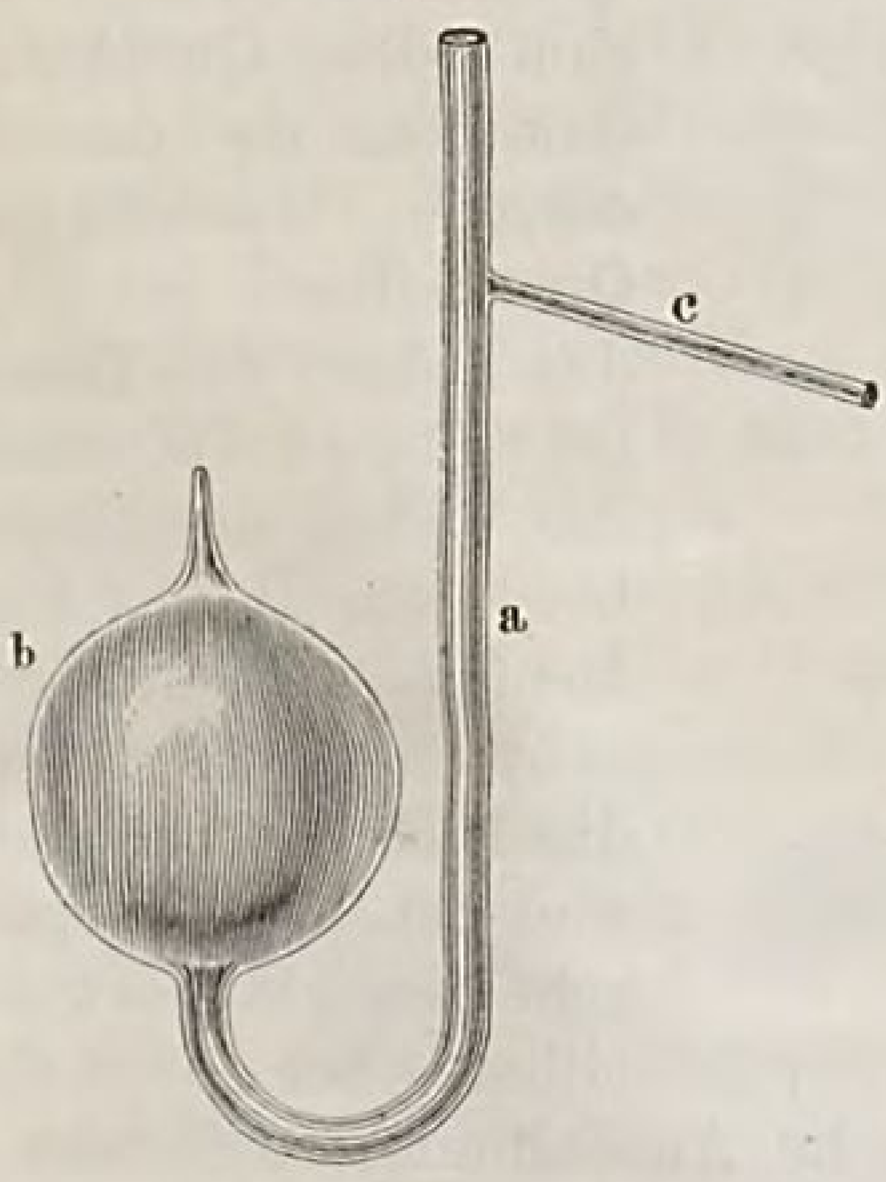
Die Dichte beträgt also für 260°

$$S = \frac{G \, . \, 760 \, (1 + 0{\cdot}00366 \times 260)}{0{\cdot}1064 \, (a - 0{\cdot}0169 \, b) \, (P + 0{\cdot}7248 \, p) \, . \, 0{\cdot}001293}$$

$$= \frac{G \, 10788320}{(a - 0{\cdot}0169 \, b) \, (P + 0{\cdot}7248 \, p)}.$$

G. Goldschmiedt und G. Ciamician[1]) verfahren in ähnlicher Weise, wenden aber statt Wood'scher Legirung Quecksilber an. Der von ihnen angewandte Apparat ist in Fig. 48 abgebildet. Eine gewogene Menge Substanz wird in Glasröhren eingeschlossen, deren Gestalt und Grösse es gestattet, sie durch die Glasröhre a in die Ballons (welche ungefähr 150 cbcm Rauminhalt haben) zu bringen. Bei festen Körpern wendet man offene Glasröhren, bei flüssigen, ausser Röhren mit eingeschliffenen Stöpseln, auch Glasröhren aus dünnem Glase, die zugeschmolzen werden, an. Im letzteren Falle wird die Form des Ballons etwas abgeändert, anstatt die Spitze desselben in eine Capillare auszuziehen, wird an deren Stelle ein weites Glasrohr angeschmolzen, welches erst ausgezogen wird, nachdem durch dasselbe das Röhrchen mit der Substanz in den Ballon gebracht worden ist. Durch das Schenkelrohr a giesst man aus einem auf der Tarawage gewogenen Gefässe Quecksilber in den Ballon, bis die Capillare gefüllt ist, und schmilzt dieselbe zu. Hierauf wird Quecksilber nachgegossen, bis dasselbe bei verticaler Stellung des Schenkelrohrs aus dem seitlich angeschmolzenen Rohre c auszufliessen beginnt. Damit während des Eingiessens aus dem Rohre c kein Quecksilber ausfliesse, hält man dasselbe mit dem Finger zu und lässt das sich ansammelnde Quecksilber nach der Füllung in das Gefäss zurückfliessen, welches zur Ermittelung des angewandten Quecksilbers zurückgewogen wird.

Fig. 48.

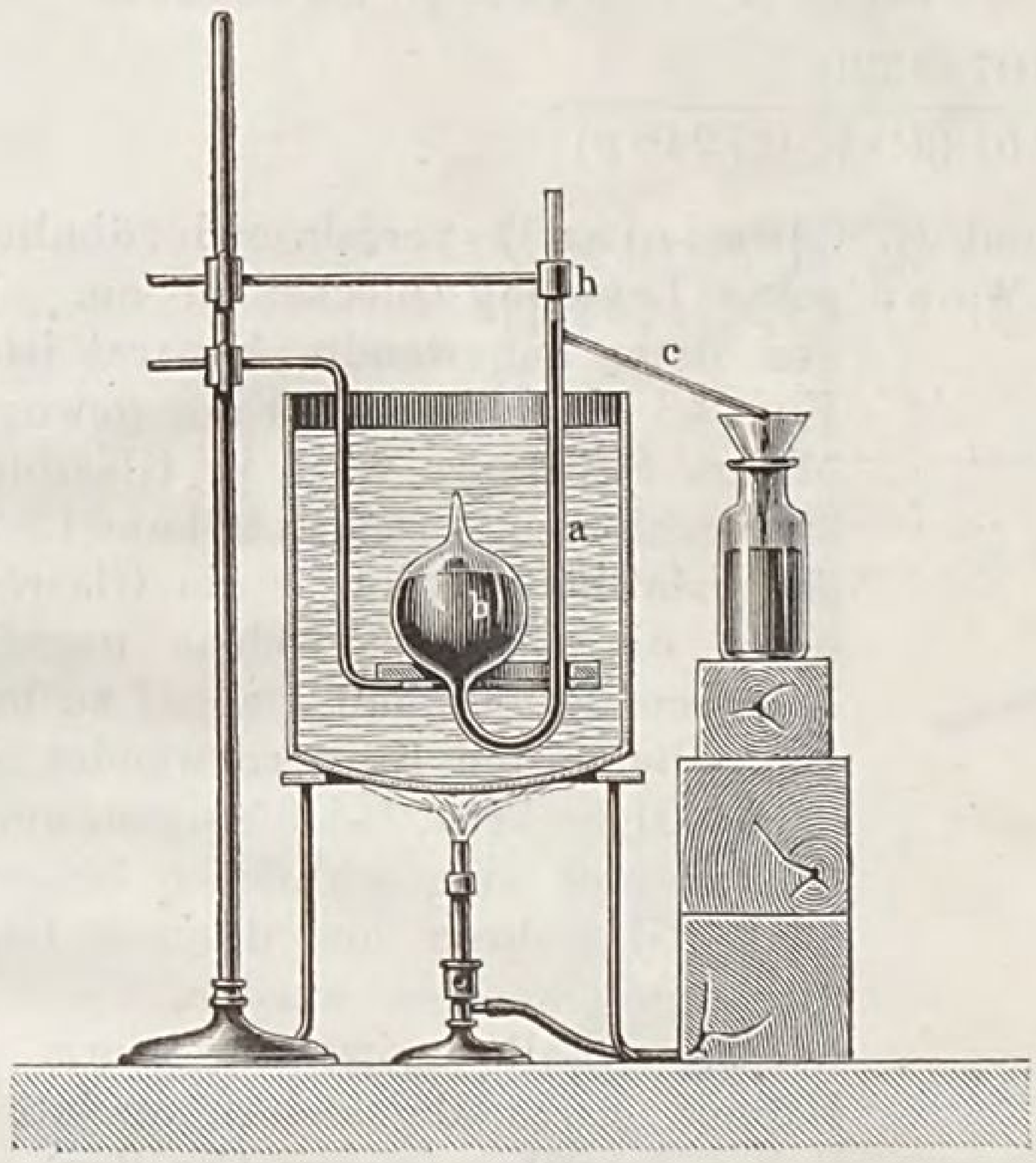


Die Erhitzung geschieht je nach dem Siedepunkte der Substanz entweder im Wasser oder im Paraffinbade. Der Ballon ruht in demselben, Fig. 49 (a. f. S.), auf einer auf einem eisernen Ringe befestigten Korkplatte, welche man in der Weise durchfeilt, wie Fig. 49 zeigt, so dass der Ballon fest darauf sitzt. Unter die Mündung des Rohres c stellt man ein Gefäss von bekanntem Gewicht, in welches das durch Erwärmung und Dampfbildung austretende Quecksilber fliesst. Nachdem man die Temperatur des Bades und den Barometerstand abgelesen hat, hebt man mit der einen Hand den Ballon an dem Stativ aus dem Bade, während man mit der anderen das Niveau des Quecksilbers in der Kugel durch einen Papierstreifen markirt.

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 641.

Bedeutet nun G das Gewicht der angewandten Substanz, A das Gewicht des angewandten Quecksilbers, t die Anfangstemperatur des Quecksilbers, T die Temperatur des Bades, h_T die abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule, h_o die auf 0^0 reducirte Höhe, P den Barometerstand, α den Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers, σ die Tension des Quecksilberdampfes, d_T das specifische Gewicht des Quecksilbers bei T^0, V_1 das Volum des Dampfes bei 0^0 und 760 mm, V das Volum des Dampfes bei dem beobachteten Drucke und der beobachteten Temperatur, S die Dichte des Dampfes und ist d_o das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0^0 Celsius $= 13{\cdot}596$, $0{\cdot}0000275$ der mittlere cubische Ausdehnungscoëfficient des Glases, so ist

Fig. 49.



$$d_T = d_o \frac{1}{1 + \alpha_T T},$$

$$V = \frac{B}{d_T} - \frac{A}{d_o} (\alpha_T - 0{\cdot}0000275)(T - t),$$

$$h_o = h_T \frac{1}{1 + \alpha_T T},$$

$$V_1 = V \frac{P + h_o - \sigma_T}{760 (1 + 0{\cdot}00366\, T)},$$

also

$$S = \frac{G}{V_1 \times 0{\cdot}0012936}.$$

In der allerneuesten Zeit hat A. W. Hoffmann [1]) seine S. *183* angedeutete Verdrängungsmethode verändert. Nach einer von ihm veröffentlichten Notiz verfährt derselbe in folgender Weise: Statt der einfachen U-Röhre wendet man zweckmässiger eine solche an, deren eines Ende ein erweitertes, geschlossenes Ansatzrohr trägt, während der offene Schenkel in kurzer Entfernung über dem Buge zu einer entsprechenden Erweiterung aufgeblasen ist. Das offene Ende trägt einen lose aufsitzenden Kork, wel-

1) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 1684.

chen beweglich eine unten zur Spitze ausgezogene Trichterröhre durchsetzt. Um die Substanz bequem einzubringen, giesst man das, in den offenen Schenkel aufgestaute Quecksilber aus, so dass sich das Niveau zwischen dem Buge und dem erweiterten Theile einstellt. Die Erwärmung erfolgt in einem durchsichtigen Gefässe, durch welches der Dampf einer hochsiedenden Flüssigkeit strömt. Sobald die Dampfbildung erfolgt ist, wird die Niveaudifferenz in beiden Schenkeln gemessen, was mit einem gewöhnlichen Maassstabe hinreichend genau bewerkstelligt werden kann. Bei geeignet gewählten Dimensionen des Apparats und passender Menge Substanz gelingt es leicht, bei einem niedrigeren als dem Atmosphärendruck zu arbeiten. Nunmehr wird die Trichterröhre gesenkt, bis ihre Spitze das Quecksilberniveau berührt. Nach dem Erkalten des Apparats ist das Quecksilber in die Erweiterung des geschlossenen Schenkels zurückgetreten, während die Erweiterung des offenen wieder leer geworden ist. Nun lässt man aus einem graduirten Gefäss Quecksilber einfliessen, bis das Metall die Spitze der Trichterröhre wieder erreicht. Aus der Menge des eingeflossenen Quecksilbers lässt sich mit Leichtigkeit das Volum des Dampfes berechnen und es sind somit alle Daten für die Bestimmung des Gasvolumgewichts gegeben.

Um die Dampfdichte bei hoher Temperatur im Vacuum zu bestimmen, verfährt A. W. Hofmann[1]) in folgender Weise: Eine Einschmelzröhre wird an einem Ende in eine dünne Spitze ausgezogen und zugeschmolzen. Das andere Ende wird verengt und nach dem Einbringen der abgewogenen Substanz mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung gebracht. Nach einigen Minnten ist die Luft hinreichend ausgepumpt, worauf das zweite Ende gleichfalls zugeschmolzen wird. Die so beschickte Röhre legt man in ein horizontales eisernes Rohr, welches in ein zweites weiteres von dem Dampfe siedenden Quecksilbers oder Schwefels erfülltes geeignet befestigt ist. Nach 15 bis 20 Minuten ist die Substanz in Gas verwandelt. Da man aber im Verhältniss zum Inhalt der Röhre absichtlich nur eine sehr geringe Gewichtsmenge genommen hat, so wird der die Röhre erfüllende Dampf eine geringere Spannung haben als die Atmosphäre. Nunmehr wird die aus der eisernen Röhre momentan hervorgezogene Spitze des Glasrohres abgebrochen und nach dem Eindringen der Luft wieder zugeschmolzen. Nach dem Erkalten bricht man die Spitze von Neuem, diesmal aber unter Quecksilber ab. Die eingedrungene Quecksilbermenge lehrt das in dem Rohr befindliche Luftvolum kennen und in der Differenz des Gesammtvolums der Röhre und des Luftvolums ist das Volum des Dampfes gegeben.

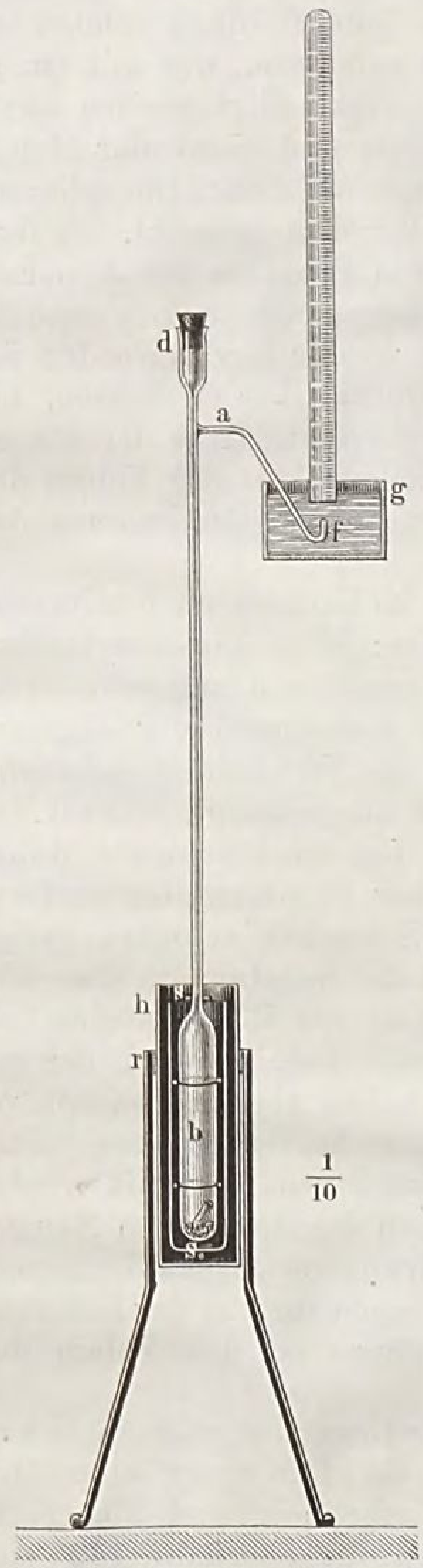
Auf einem dem letzten Verfahren zu Grunde liegenden sehr ähnlichen Princip hat Victor Meyer[2]) im Verein mit Carl Meyer eine Methode gegründet, welche sich durch grosse Einfachheit und Sicherheit in der Ausführung auszeichnet und namentlich für oberhalb 440° siedende Körper, sowie für solche, welche Quecksilber oder Wood'sches Metall angreifen, geeignet ist.

Denkt man sich ein Gefäss von Fig. 50 (a. f. S.) angegebener Form, durch einen stets bis zur Marke *d* einzusetzenden Kautschukpfropfen verschlossen,

[1]) A. a. O. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 1867 und 2253.

in den Dampf einer siedenden Flüssigkeit getaucht, so wird nach einiger Zeit der Erhitzung die Temperatur eine constante werden. Es wird also aus der Abflussröhre *a* bei *f* keine Luft mehr austreten und daher aus *f* keine Blasen mehr aufsteigen. Wird alsdann über *f* eine mit Wasser gefüllte graduirte Röhre gestülpt, bei *d* geöffnet, die abgewogene Substanz hineingeworfen und *d* schnell wieder verschlossen, so wird, vorausgesetzt dass die Temperatur hoch genug sei, die Substanz verdampfen und eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge bei *f* austreten, die mit der getheilten Röhre gemessen werden kann[1]).

Fig. 50.

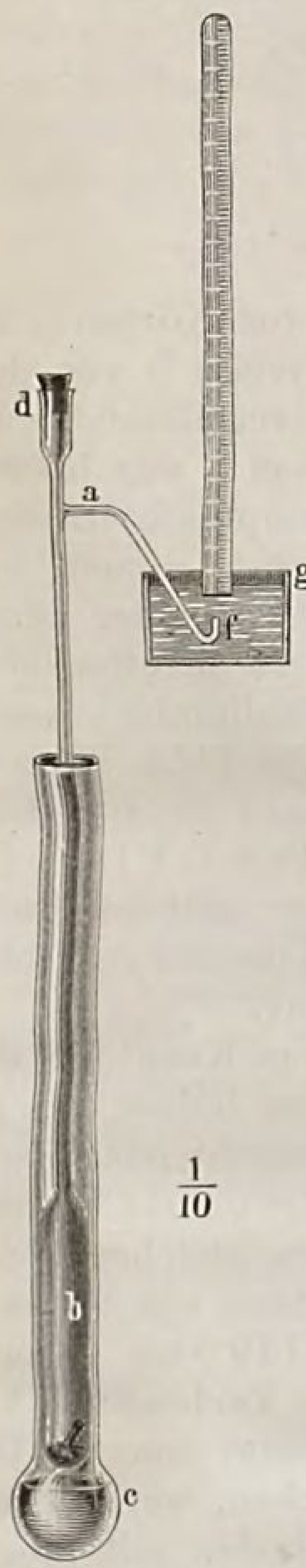


Die Substanzmenge wird so gewählt, dass ihr Dampf weniger als die Hälfte vom Rauminhalt des Glasapparates *b* einnimmt. Die Verhältnisse des letzteren sind so, dass das cylindrische Gefäss etwa 100 cbcm Inhalt und 200 mm Höhe und das sich an dasselbe anschliessende Glasrohr 600 mm Länge und 6 mm lichte Weite besitzt. In einer Höhe von 500 mm ist das enge Gasentbindungsrohr *a* angeschmolzen. Arbeitet man bei Temperaturen bis zum Siedepunkte des Diphenylamins (310°), so wird das Gefäss in den Glaskolben *c* (Fig. 51) eingehängt, dessen Kugel etwa 80 cbcm fasst und dessen Hals circa 520 mm Länge und 40 mm Durchmesser hat. Als Heizflüssigkeiten dienen Wasser, Xylol, Anilin, Aethylbenzoat, Amylbenzoat und Diphenylamin. Diese Körper brauchen übrigens nicht rein zu sein, da beim Kochen unter Rückfluss ja auch Gemische constanten Siedepunkt annehmen und der Erhitzungsgrad bei der Rechnung nicht in Betracht kommt. Sobald Temperaturen über 310° angewandt werden sollen, bedient man sich eines Bades von geschmolzenem Blei. Das Gefäss desselben ist aus einer weiten, eisernen Gasleitungsröhre *h* gefertigt, Fig. 50, die unten zugeschmiedet ist, und bildet einen Cylinder von 240 mm Höhe, 60 mm Durchmesser und 4 mm Wandstärke. Um dasselbe ist ein eiserner Ring geschmiedet, an welchem die drei den Cylinder tragenden, schmiedeeisernen Füsse befestigt sind. Die Länge dieser letzteren ist so gewählt, dass sich der Boden des Cylinders in einer Höhe von etwa 320 mm befindet. Die Füsse haben einen Durch-

[1]) Der vollständige Apparat für diese Methode (mit eisernem Metallbad) wird vom Glasbläser J. G. Cramer in Zürich für 25 frcs. geliefert.

messer von ca. 12 mm. Dies Bleibad erhitzt man mit einem oder zwei 15-Brennern auf eine unbestimmte, aber für die Vergasung der Substanz genügend hohe Temperatur. Ob eine solche erreicht sei, prüft man in der Weise, dass man eine sehr kleine Probe der Substanz in einem dünnwandigen Reagensröhrchen oben in das Bleibad taucht und zusieht, ob dieselbe rasch und lebhaft kocht. Hierbei erkennt man zugleich, ob die angewandte Temperatur keine Zersetzung der Substanz zur Folge hat. Für noch höhere Temperaturen [1]) wendet man Apparate an, bei denen das Erhitzungsgefäss aus Porcellan besteht und mittelst Kautschuk mit dem gläsernem Gasentbindungsrohr verbunden ist. Das Porcellangefäss wird in einem Perrot'schen Gasofen erhitzt, welcher eine vollkommen constante Temperatur von etwa 1560° gibt. Bei dieser Temperatur schmilzt Gusseisen, Stabeisen dagegen nicht [2]).

Fig. 51.



$\frac{1}{10}$

Bei der Ausführung beginnt man damit, das Glasgefäss *b*, dessen Inhalt nicht bekannt zu sein braucht, in den Dampfmantel oder das Bleibad einzuführen. Auf den Boden des Gefässes *b* hat man etwas ausgeglühten Asbest gebracht. Arbeitet man im Bleibade, so ist das Gefäss mit einem, aus starkem Draht gebogenen Schutzapparat (Fig. 50) umgeben, welcher verhindert, dass dasselbe mit den eisernen Wänden des Bades in Berührung kommt. — Das Entbindungsrohr *a* lässt man in einer Wanne unter Wasser münden. Die obere Oeffnung des Glasapparates *d* wird mit einem Kautschukstopfen verschlossen. Sobald die Temperatur constant geworden, lüftet man diesen Stopfen, wirft die in einem Fläschchen oder offenen Eimerchen gewogene Substanzprobe bei *d* in das Glasgefäss und verschliesst die Oeffnung sogleich wieder; hierbei treten ein oder zwei Luftblasen, der Grösse des Kautschukstopfens entsprechend, aus, welche man in die Atmosphäre entweichen lässt. Darauf stülpt man sogleich eine bereits in der Wanne paratstehende, mit Wasser gefüllte graduirte Röhre, wie sie für Stickstoffbestimmungen dient, über die Mündung des Entbindungsrohrs. Nach etwa $^1/_4$ Minute verdampft die Substanz und drängt im raschen Strome eine, ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge in die Messröhre. Sobald keine Luftblasen mehr auftreten, entfernt man den Stopfen, stellt die Messröhre in einen geräumigen, mit Wasser gefüllten Cylinder, so dass das Niveau innerhalb und ausserhalb des Rohres gleich steht, liest nach einiger Zeit das Luftvolum ab, notirt Barometerstand und Temperatur des Wassers im Cylinder und hat nun alle Daten zur Berechnung der Dichte. Bedeutet *G* das Gewicht der Substanz,

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 1112. — [2]) In diesem Falle wiegt man die Substanz in Eimerchen ab, welche aus unten mit Lehm verschlossenen Thonpfeifenstielen oder aus Specksteinbrennern gefertigt sind.

t die Temperatur des Zimmers, resp. des Wassers im Cylinder, B den auf 0^0 reducirten Barometerstand, w die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t^0, V das gemessene Luftvolum, so ist die Dampfdichte:

$$S = \frac{G \times 760 (1 + 0{\cdot}003665\, t)}{(B - w)\, V\, 0{\cdot}001293}$$

oder nach Zusammenziehung der Constanten

$$S = \frac{G (1 + 0{\cdot}003665\, t)\, 587780}{(B - w)\, V}.$$

Der Logarithmus der Constanten ist = 5·76921.

Handelt es sich um Bestimmung der Dampfdichte von Körpern, auf welche der Sauerstoff der Luft einwirkt, so wird das Gefäss b vor dem Versuche mit trockenem Stickstoff gefüllt, welchen man vermittelst einer Glasröhre, die bis auf den Boden des Gefässes b reicht, von d aus bis zur völligen Verdrängung der Luft einleitet. Bei der Dampfdichtebestimmung bei sehr hohen Temperaturen muss der Apparat immer mit Stickgas gefüllt werden, welches in diesem Falle vermittelst einer dünnwandigen Eisenblechröhre eingeleitet wird. Das Stickgas bereitet man zweckmässig durch Kochen einer Lösung von 1 Thl. Kaliumbichromat, 1 Thl. Ammoniumnitrat, 1 Thl. käufl. Natriumnitrit und 3 Thln. Wasser. Um es von jeder Spur Sauerstoff zu befreien, muss man es vor dem Gebrauche über eine Schicht glühenden Kupfers leiten. Auch L. Pfaundler[1]) hat einen Apparat zur Dampfdichtebestimmung mittelst Luftverdrängung angegeben, welcher aber für gewöhnliche Moleculargewichtsbestimmungen weniger geeignet ist als der von V. Meyer.

Mitunter kommt es weniger darauf an, eine genaue Kenntniss des specifischen Gewichtes des Dampfes einer Verbindung zu haben, als zu wissen, ob die Dampfdichte dem vermutheten Moleculargewicht oder einem Vielfachen desselben entspricht. Für diesen Zweck hat Landolt[2]) einen Apparat beschrieben. Man hat dazu nur zwei Röhren von gleicher Weite und Länge nöthig, von welchen die eine mit einer Substanz von bekanntem Moleculargewicht, z. B. 18 mg Wasser oder besser 119·5 mg Chloroform beschickt wird, die andere mit der zu prüfenden Verbindung abgewogen nach ihrem vermutheten Moleculargewicht in Milligrammen. Die beiden Röhren, welche in dieselbe Quecksilberwanne tauchen, werden, wie bei der Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsmethode, mit einem Glascylinder umgeben und in diesen Dämpfe von Wasser oder bei schwerer flüchtigen Substanzen solche von Amylalkohol, Anilin etc. eingeleitet. Ist das vermuthete Moleculargewicht das richtige, so wird völlige Gleichstellung in beiden Röhren erfolgen. Hierbei fällt selbstverständlich die Bestimmung der Temperatur und des Druckes, die Graduirung der Röhren, Tension der Quecksilberdämpfe etc. ganz fort und ebenso alle Rechnung, da man das Resultat unmittelbar vor Augen hat. Das Rohr mit der Normalsubstanz wird ein- für allemal aufbewahrt. Das Abwägen der Substanz geschieht in kleinen Kugeln mit feiner Spitze, in die man zuerst etwas zu viel Flüssigkeit einfüllt und sie dann mit Hülfe einer neben der

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 165. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 497.

Wage stehender Lampe mit ganz kleiner Flamme so weit entleert, bis das richtige Gewicht erreicht ist.

Die zweite Methode der Dampfdichtebestimmung ist von Dumas eingeführt worden. Sie beruht darauf, wie schon S. *175* gesagt, dass man das Gewicht der Menge Dampf, welche unter bekanntem Drucke und bekannter Temperatur einen Raum von bekannter Grösse erfüllt, ermittelt. Diese Methode wird in folgender Weise ausgeführt. Ein dünnwandiger, reiner Glasballon von 250 bis 500 cbcm Inhalt, der in eine gebogene dünne Spitze ausgezogen ist, Fig. 52, wird durch wiederholtes Erhitzen und Auspumpen

Fig. 52.

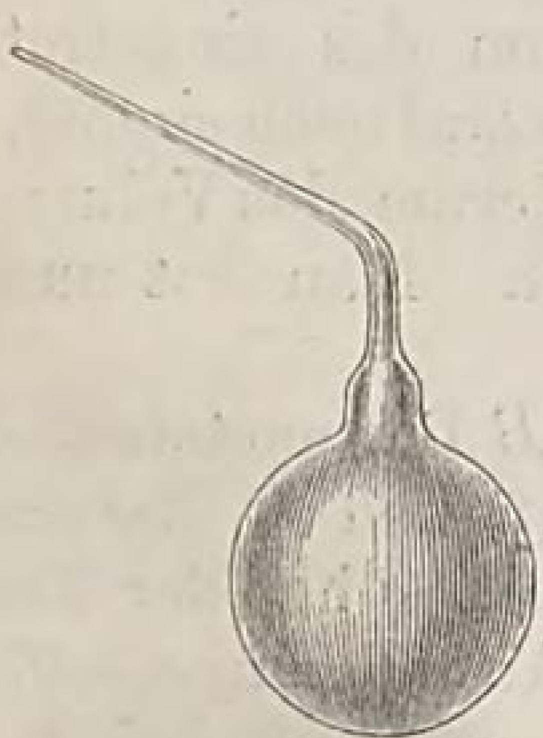


Fig. 54.

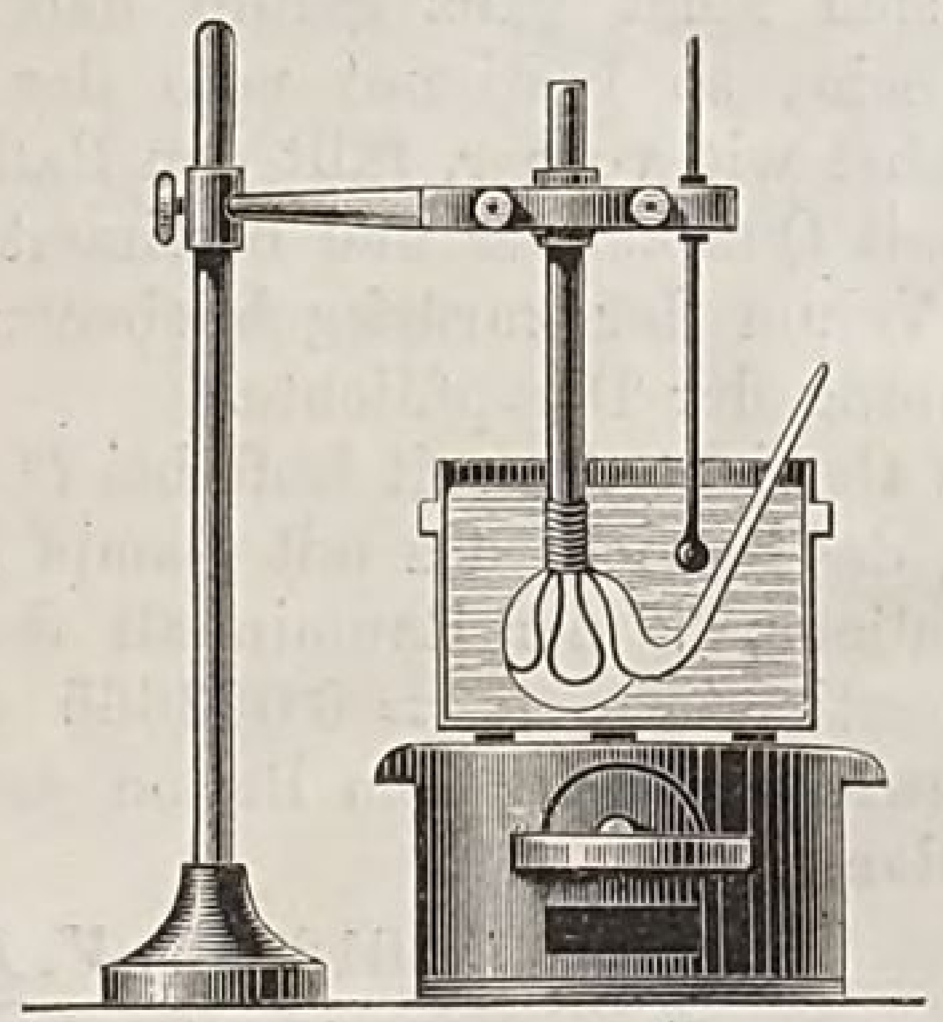
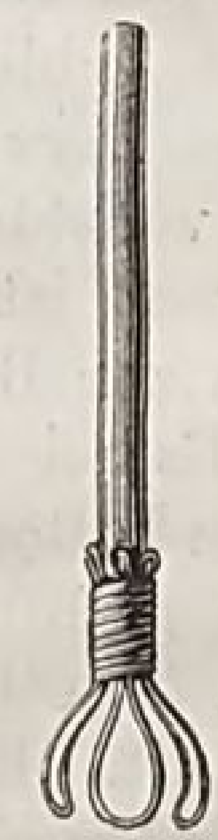
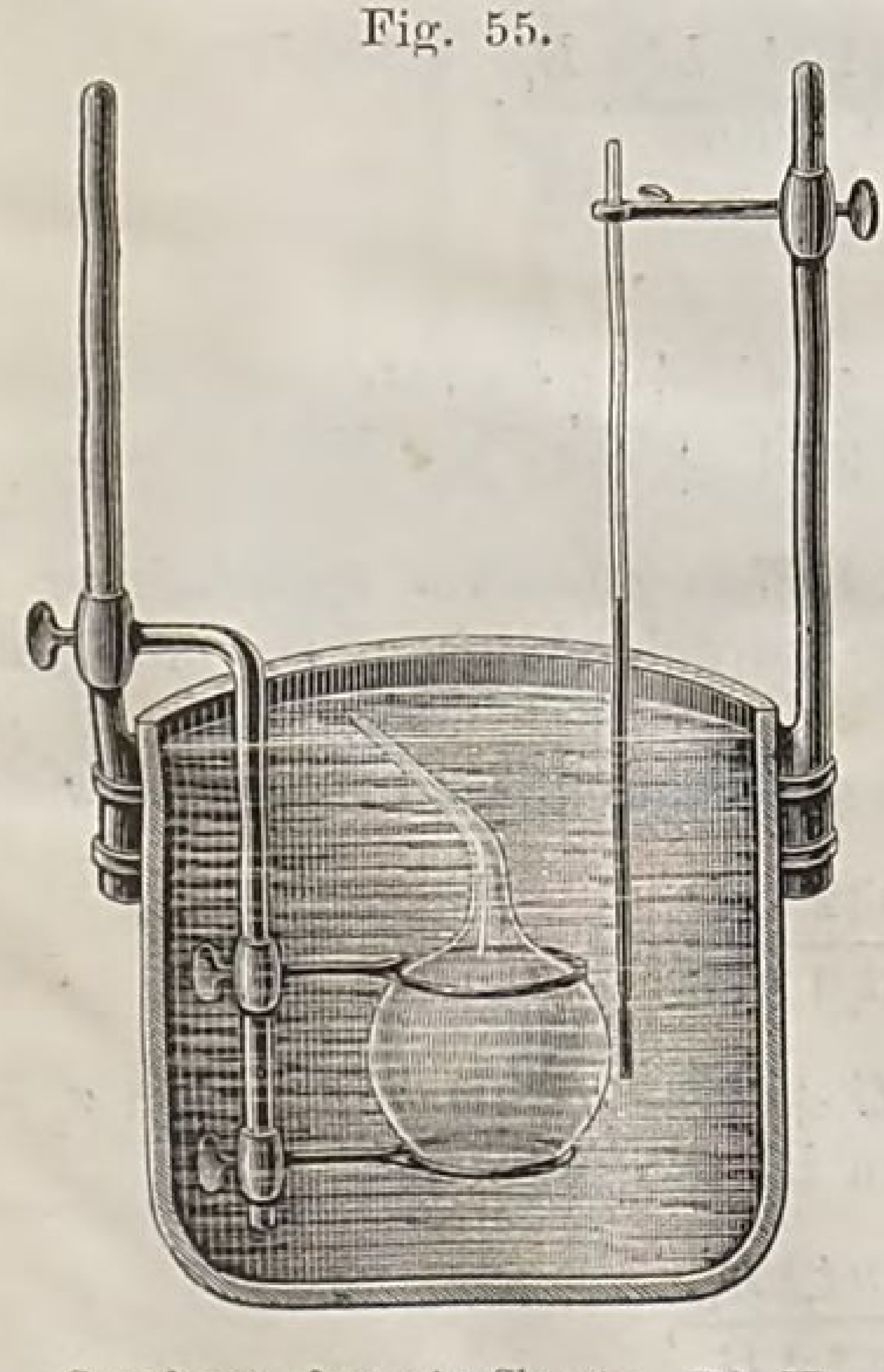


Fig. 53.



(am bequemsten mit einer der weiter unten beschriebenen Wasserluftpumpen) völlig getrocknet, mit trockner Luft gefüllt und dann gewogen, wobei Barometerstand (*B*) und Temperatur (*t*) abgelesen wird. Darauf erhitzt man den Ballon und taucht rasch die Spitze desselben in die zu untersuchende Flüssigkeit. Beim Erkalten wird von derselben aufgesogen und durch eventuelle Wiederholung gelingt es so leicht 5 bis 10 g (je nach der muthmaasslichen Grösse der Dampfdichte) in den Ballon zu bringen. Feste Körper werden vorher geschmolzen und zuletzt die Spitze durch Erwärmen völlig von erstarrter Substanz befreit.

Fig. 55.



Der Ballon wird nun vermittelst eines Halters Fig. 53 u. 54, oder eines Stativs, Fig. 55, in ein Bad von Wasser, Oel, Paraffin, Chlorcalciumlösung oder Chlorzinklösung, je nach dem mehr oder weniger hohen Siedepunkt der Substanz, gebracht und zwar so, dass die Spitze aus dem Bade hervorragt und nun das (zweckmässig schon vorher erwärmte Bad) so lange auf eine constante, entsprechend hohe Temperatur erhitzt, bis kein Dampf aus der Spitze mehr heraustritt. Man entfernt

dann durch eine kleine Flamme die eventuell in der Spitze condensirte Substanz, schmilzt die Spitze mittelst des Löthrohrs zu und notirt Temperatur und Barometer. Darauf wird der entsprechend gereinigte Ballon (bei Anwendung eines Oel- oder Paraffinbades, durch Abwaschen mit Benzin) genau gewogen. Es ist dabei am zweckmässigsten, als Tara einen dem betreffenden möglichst gleichen Ballon anzuwenden, indem man dann von Temperatur- und Barometerstand unabhängig ist. Um das Volum des Ballons zu bestimmen, bricht man die Spitze desselben unter Quecksilber ab; der Ballon füllt sich dann rasch mit Quecksilber, dessen Volum am einfachsten durch Entleeren in einen graduirten Cylinder bestimmt wird. Sollte der Ballon sich nicht ganz gefüllt haben, also etwas Luft in dem Ballon geblieben sein, so bestimmt man das Volum des eingetretenen Quecksilbers zunächst wie vorher, füllt den Ballon darauf noch einmal, und zwar vollständig mit Quecksilber und bestimmt wiederum das Volum. Die Differenz ist das Volum der zurückgebliebenen Luft. Man hat nun alle Daten zur Berechnung der Dampfdichte.

Es sei G das Gewicht des mit Luft bei t^0 und B Barometerstand erfüllten Ballons, G_{I} das Gewicht des mit Dampf bei $t_1{}^0$, und B_1 Barometerstand gefüllten Ballons, V der Rauminhalt des Ballons bei der Temperatur t in Cubikcentimetern, $\alpha = 0{\cdot}003665$ der Ausdehnungscoefficient der Luft. Das Gewicht der in dem Ballon enthaltenen Luft bei t^0 und B mm Druck ist dann:

$$g = \frac{0{\cdot}0012932\,.\,V.\,B}{(1 + \alpha t)\,760},$$

folglich ist das Gewicht des leeren Gefässes $G - g$ und das Gewicht des Dampfes $G_{\text{II}} = G_{\text{I}} - (G - g) = G_{\text{I}} - G + g$. Bezeichnet man ferner den Ausdehnungscoëfficienten des Glases $0{\cdot}000026$ mit k, so ist das Volum des Dampfes $V_{\text{I}} = V\,(1 + k t_{\text{I}})$ und das Gewicht eines gleich grossen Volums Luft:

$$g_{\text{I}} = \frac{0{\cdot}0012932\;V\,(1 + k t_{\text{I}})\,B_{\text{I}}}{1 + \alpha t_{\text{I}}\,.\,760}.$$

Die Dampfdichte ist daher:

$$S = \frac{G_{\text{II}}}{g_{\text{I}}} = \frac{(G_{\text{I}} - G + g)\,(1 + \alpha t_{\text{I}})\,760}{0{\cdot}0012932\,V\,(1 + k t_{\text{I}})\,B_{\text{I}}}.$$

Hierbei ist angenommen, dass der Ballon ganz von Quecksilber erfüllt wurde. Ist dagegen eine Luftblase zurückgeblieben, so muss man deren Volum vom Gesammtvolum des Ballons abziehen. Hat man das Volum v derselben bei $t_{\text{II}}{}^0$ und B_{II} mm Druck bestimmt, so ist ihr Gewicht:

$$g_{\text{II}} = \frac{0{\cdot}0012932\;v\,B_{\text{II}}}{(1 + \alpha t_{\text{II}})\,.\,760}$$

und das Gewicht des Dampfes $= G_{\text{I}} - G + g - g_{\text{II}}$. Das Volumen v_{I} der zurückbleibenden Luft beim Zuschmelzen ist ferner:

$$v_{\text{I}} = \frac{v\,(1 + \alpha t_{\text{I}})\,B_{\text{II}}}{(1 + \alpha t_{\text{II}})\,B_{\text{I}}},$$

also das Volum des Dampfes $(V + kt_{I}) - v_{I}$ und das Gewicht eines gleich grossen Luftvolums

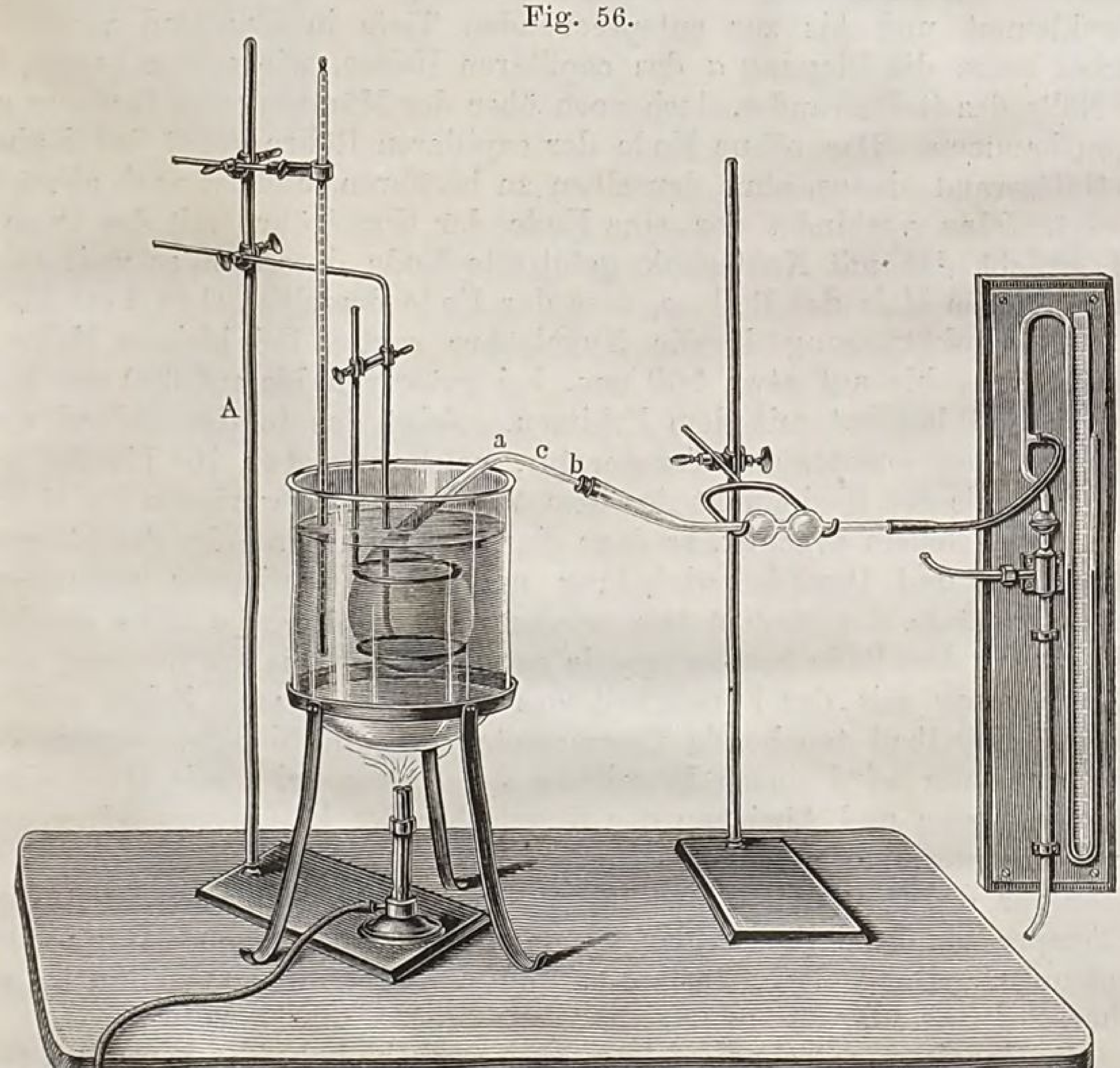
$$= \frac{0{\cdot}0012932\,[V(1 + kt_{I}) - v_{I}]\,B_{I}}{(1 + \alpha t_{I}).760},$$

mithin die Dampfdichte:

$$S = \frac{(G_{I} - G + g - g_{II})\,(1 + \alpha t_{I})\,760}{0{\cdot}0012932\,[V(1 + kt_{I}) - v_{I}]\,B_{I}}.$$

J. Habermann[1]) hat eine Modification des beschriebenen Verfahrens angegeben, welche sich dadurch auszeichnet, dass man nicht mehr als 1 g Substanz anzuwenden und bei keiner den Siedepunkt der Substanz übersteigenden Temperatur zu arbeiten braucht. Der Ballon, Fig. 56, von

Fig. 56.



etwa 250 bis 300 cbcm Inhalt wird zu einem möglichst dickwandigen capillaren Rohre von etwa 2 mm Durchmesser und entsprechender Länge ausgezogen, nahe am Ballon einmal und in einer gewissen Entfernung ein zweites Mal gebogen, in einer Weise, wie dies aus der Zeichnung deutlich ersichtlich. Der Abstand beider Biegungen ist abhängig von der Grösse

[1]) Ann. Chem. Pharm. 187, 395.

des Ballons und dem Halbmesser des als Oelbad verwendeten Gefässes und soll so gewählt werden, dass die zweite Biegung, nach dem Versenken des Ballons in das Bad, noch über der Mündung des Gefässes, aber nahe am Rande desselben zu liegen kommt. An dieser Biegung ist das den Hals bildende capillare Rohr noch stärker, bis auf 1 mm Durchmesser, verengt. Auch die als Vorlage benutzte Kugelröhre ist in einen stumpfen Winkel gebogen. Der die Kugel tragende Schenkel der Röhre ist an seinem Ende so ausgezogen, dass der dickwandige Kautschukschlauch einer Wasserluftpumpe bequem darüber geschoben werden kann, während das Ende des anderen kürzeren Schenkels in etwa 5 mm Länge mit einem nicht zu dünnwandigen Kautschukröhrchen ausgefüttert ist.

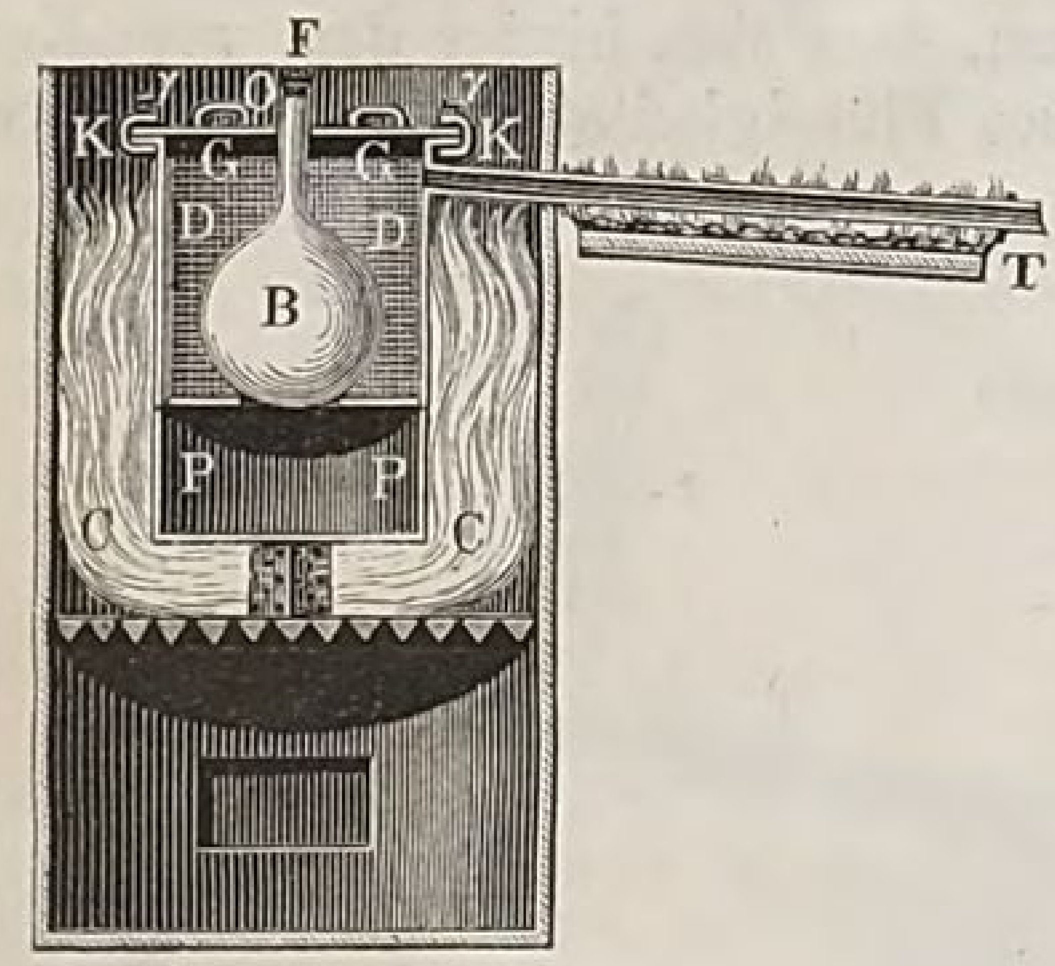
Bei Ausführung des Versuches wird der, wie vorhin angegeben, genau gewogene Ballon mit etwa 1 g der Substanz versehen und darauf derselbe in der aus der Zeichnung ersichtlichen Stellung zwischen zwei Eisenringe festgeklemmt und bis zur entsprechenden Tiefe in das Bad versenkt. Hierbei muss die Biegung *a* des capillaren Halses, wie schon gesagt, in der Nähe des Gefässrandes, doch noch über der Mündung des Gefässes zu liegen kommen. Das offene Ende der capillaren Röhre greift dabei über den Gefässrand hinaus, ohne denselben zu berühren, und ist nach abwärts geneigt. Man verbindet das eine Ende der Kugelröhre mit der Pumpe und schiebt das mit Kautschuk gefütterte Ende derselben so weit über den capillaren Hals des Ballons, dass das Ende desselben etwa 1 cm über die Kautschukfütterung in die Kugelröhre ragt. Bei kleinen Ballons evacuirt man bis auf etwa 500 mm, bei grösseren bis auf 600 mm und darüber und beginnt mit dem Erhitzen. Zeigt das in das Oelbad eingetauchte Thermometer eine Temperatur, welche um etwa 10° bis 20° geringer ist als der Siedepunkt der dem Versuche unterworfenen Substanz, so wird von Neuem evacuirt, so dass die mittlerweile in Folge der höheren Temperatur und Dampfentwickelung um einige Centimeter gesunkene Quecksilbersäule des Manometers wieder die ursprüngliche Höhe erreicht und das aus dem Bade herausragende capillare Rohr bis zur Biegung ohne Unterbrechung mit der Flüssigkeit des Bades begossen. Zeigt endlich das in das Oelbad tauchende Thermometer fast die Siedetemperatur der Substanz, dann wird durch Erweichen des Halses bei *c* mit Hülfe einer Löthrohrflamme und Abziehen der Kugelröhre der Ballon zugeschmolzen, was sich unter den gegebenen Verhältnissen ungemein leicht und ohne Gefahr für das Experiment ausführen lässt. Gleichzeitig wird natürlich die Temperatur des Oelbades, der Manometer- und herrschende Barometerstand notirt. Das weitere Verfahren und die Rechnung ist genau so wie vorher.

Um das Dumas'sche Verfahren auch für sehr hohe Temperaturen (bis zu 1000°) anwendbar zu machen, benutzen Deville und Troost[1]) die Dämpfe schwer flüchtiger Körper. Ein guss- oder schmiedeeiserner Cylinder, Fig. 57, von 22 cm Höhe und 12 cm Durchmesser, am besten eine oben abgeschnittene Quecksilberflasche, dessen Rand oben horizontal umgebogen, ist mit einer passenden in der Mitte durchbohrten Eisenplatte von 3 bis 4 mm Dicke verschlossen und mittelst Schrauben fest angepresst. Im Inneren

[1]) Compt. rend. **45**, 821; **49**, 239; Ann. Chem. Pharm. **105**, 213; **113**, 42; Ann. chim. phys. (3) **58**, 257.

dieses Cylinders steht auf eisernen Trägern etwa 10 cm über dem Boden ein cylindrisches Diaphragma, um die Strahlung der Wand auf den Ballon zu verhindern, und ein eiserner Ring, auf welchem der Ballon ruht. Zum Erhitzen des letzteren wendet man die Dämpfe von Quecksilber, Schwefel, Cadmium oder Zink an. Bei Anwendung des ersteren genügt eine grosse Gasflamme, bei Anwendung der anderen Substanzen muss aber Kohlenfeuer benutzt werden. Vom Quecksilber destillirt man zu jeder Operation 1 bis 2 kg, vom Schwefel 200 bis 300 g, vom Cadmium 300 bis 400 g, vom Zink 500 g. Die Dämpfe dieser Substanzen ziehen durch die möglichst weit oben angebrachte Röhre T ab.

Fig. 57.



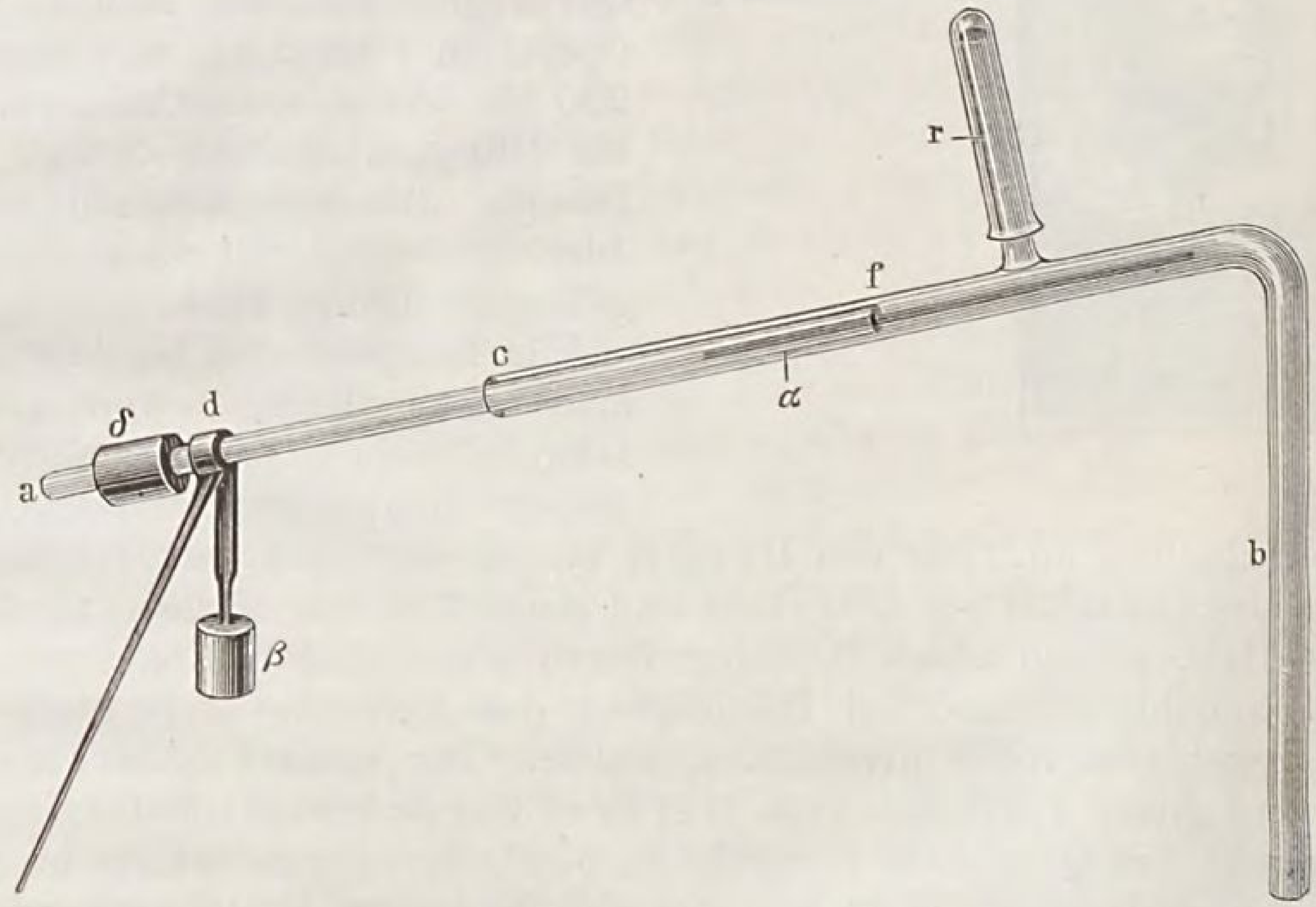
Für Temperaturen bis 440⁰ kann man noch Ballons von schwer schmelzbarem Glase anwenden; für höhere Temperaturen wendet man Porcellanballons an. Die von Deville und Troost angewandten Ballons hatten eine Capacität von 300 cbcm und einen 110 mm langen und 4 mm weiten *Hals*, dessen obere Oeffnung durch einen kleinen Kegel aus Porcellan annähernd, und bei Beendigung des Versuches vermittelst des Knallgasgebläses völlig geschlossen wurde. Der cubische Ausdehnungscoëfficient dieses Porcellans (von Bayeux) war = 0·0000108 für 1⁰. Der Siedepunkt des Quecksilbers wurde zu 350⁰, der des Schwefels zu 440⁰, des des Cadmiums zu 860⁰ und der des Zinks zu 1040⁰ angenommen. Um die Dampfdichte bei noch höheren Temperaturen zu bestimmen, wenden Deville und Troost[1]) zwei gleich grosse Ballons von Porcellan an, von denen der eine die zu untersuchende Substanz, der andere Jod enthält, und welche zu gleicher Zeit erhitzt werden. Aus dem Gewichte der in den Ballons zurückbleibenden Substanzen lässt sich dann auch ohne Kenntniss der Temperatur die Dampfdichte berechnen.

Das Dumas'sche Verfahren lässt sich auch sehr zweckmässig vermitteltst des Bunsen'schen Thermostaten ausführen. Es wird dazu in eines der S. *168* beschriebenen Gefässe trockne atmosphärische Luft geleitet, in ein anderes die zu untersuchende Flüssigkeit mittelst eines Trichters mit capillarem Stiel eingefüllt und beide Gefässe in den Thermostaten gebracht. Das aus dem Kork des letzteren hervorragende Capillarrohr des Dampfgefässes wird mit der Fig. 58 abgebildeten Vorrichtung versehen, welche gestattet, die verdampfte Flüssigkeit ohne Verlust wieder zu gewinnen und den dampferfüllten Hohlraum des Gefässes von der atmosphärischen Luft absperrt. a ist ein dicker, die Capillarröhre des Dampfgefässes nicht ganz ausfüllender Platindraht, b ein über Draht und Capillare geschobenes auf beiden Seiten offenes Rohr zur Abführung der Dämpfe. Der bei f zwischen Glaswand und Draht hervordringende Dampfstrahl bewirkt, indem er sich in die weitere Röhre b

[1]) Compt. rend. **56**, 891; Ann. Chem. Pharm. **127**, 274.

ausbreitet, eine Aspiration an der Röhrenmündung *c*, wodurch ein Herabfliessen und Abtropfen condensirter Flüssigkeit durch das etwas abwärts gerichtete offene Ende *c* vollständig verhindert wird; ist die zu untersuchende Flüssigkeit so flüchtig, dass ihre Condensation bei *f* nur schwierig erfolgt, so tropft man von Zeit zu Zeit eine kleine Menge derselben in das mit einer Glaskappe versehene kleine Röhrchen *r*, um den Flüssigkeitsfaden bei *f* dauernd zu erhalten. Um zu verhindern, dass sich hinter dem vom Kork umschlossenen Theile des Dampfgefässes Flüssigkeitstropfen condensiren,

Fig. 58.

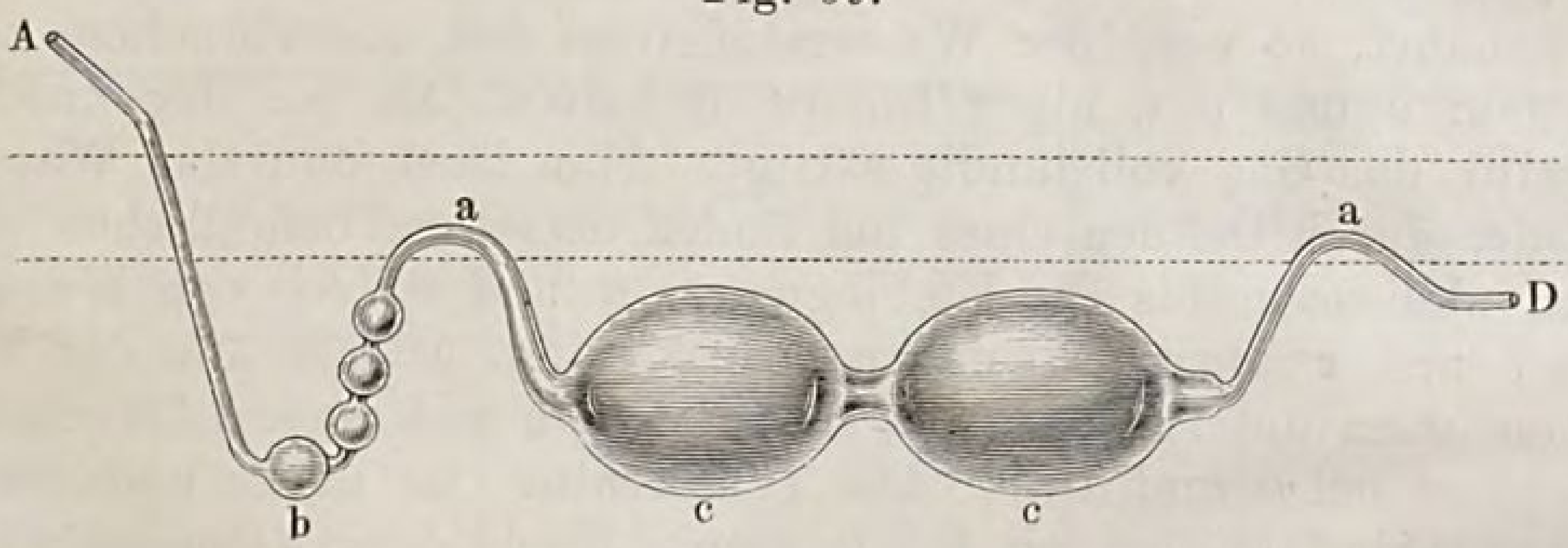


ist dicht vor dem Kork ein plattgeschlagener, der Glasoberfläche angepasster Kupferdraht *d* angebracht, der durch das kleine Gewicht β horizontal gehalten und durch eine Lampe so stark erhitzt wird, dass er bei *d* mit einem Tröpfchen der zu untersuchenden Flüssigkeit befeuchtet, ein zischendes Geräusch hervorbringt. Die Dämpfe der in dem Thermostaten kochenden Flüssigkeit condensiren sich in der Kühlvorlage *B*, Fig. 35. Eine geringe Menge condensirt sich auch schon in Folge der Wärmeausstrahlung des Platindrahtes α bei *f* zu einer kleinen, von den Dämpfen durchströmten Flüssigkeitsschicht, die den Luftzutritt in das Dampfgefäss verhindert. Kommt die Verdampfung ihrem Ende nahe, so wird die kleine Flüssigkeitsschicht von immer langsamer auftretenden Dampfblasen durchströmt; nach Beendigung der Verdampfung hören die Dampfblasen ganz auf; die Flüssigkeitsschicht zieht sich zwischen Glaswandung und Platindraht in die Capillare des Dampfgefässes und bildet einen Flüssigkeitsfaden, der als dampfdichter Verschluss wirkt. Man setzt nun auf das mit trockner atmosphärischer Luft gefüllte Gefäss ein Chlorcalciumröhrchen, überlässt den Apparat anderthalb Stunden sich selbst und verschliesst dann beide Gefässe mit den Kautschukhülsen, nachdem man zuvor die Röhre *b* und den Platindraht α entfernt, und den Flüssigkeitsfaden zwischen *c* und *d* mit einem Lampenflämmchen möglichst rasch und vollständig ausgetrieben hat. Nachdem die Gefässe abgewischt und er-

kaltet sind, werden die Gewichtsdifferenzen mit dem luftleeren Gefäss bestimmt; der Quotient des Gewichtes der Luft in das Gewicht des Dampfes ergibt einfach die Dampfdichte.

Schliesslich wollen wir noch eine Methode zur Dampfdichtebestimmung von L. Playfair und J. A. Wanklyn [1]) besprechen, welche sich hauptsächlich für leicht zersetzbare Verbindungen eignet, und nach welcher in neuerer Zeit A. Würtz [2]) seine interessanten Dampfdichtebestimmungen des Phosphorpentachlorids ausgeführt hat. Nach dieser wird der Dampf der betreffenden Verbindung mit permanenten Gasen oder mit Dämpfen gemischt und dadurch einer etwa eintretenden Dissociation vor-

Fig. 59.



gebeugt. Dieses Verfahren kann sowohl bei der Methode von Gay-Lussac als auch bei der von Dumas angewandt werden. Bei Anwendung der ersteren wird, bevor das die abgewogene Substanz enthaltende Glaskügelchen in den Apparat gebracht wird, trocknes Wasserstoffgas in die graduirte Röhre gebracht und mit allen Vorsichtsmassregeln, wie sie bei einer Gasanalyse beachtet werden, gemessen. Es ist selbstverständlich, dass bei der nachherigen Berechnung das auf Normaltemperatur und Normaldruck reducirte Wasserstoffvolum von dem, gleichfalls auf Normaltemperatur und Normaldruck reducirten Volum der Mischung von Gas und Dampf abgezogen wird.

Die Modification nach dem Dumas'schen Verfahren wird hauptsächlich dann angewandt, wenn die Substanz sich nicht bis zu ihrem Siedepunkt erhitzen lässt. Es wird dabei der Ballon mit dem ausgezogenen Hals (Fig. 52) durch zwei Kugeln, Fig. 59, zusammen von etwa 300 cbcm Inhalt ersetzt, die mit einander in Verbindung stehen und nach jeder Seite hin in eine enge Röhre ausmünden. An eine dieser engen Röhren sind einige kleine Erweiterungen geblasen (*b*); die andere ist einfach umgebogen (*D*). Der Apparat, dessen Gewicht 70 g nicht übersteigen sollte, wird in trockner Luft gewogen und dann in ein Bad gebracht, in welchem er mittelst eines Retortenhalters bei der Verbindungsstelle zwischen den grossen Kugeln *c* und *c* festgehalten wird. Das Ende *A*, welches nach der einen Seite über das Bad hinaussteht, setzt man mit einem Wasserstoffentwickelungsapparat in Verbindung; das andere Ende *D* geht durch ein Loch an der entgegengesetzten Seite des Bades, welches mittelst Kitt wasserdicht verwahrt ist. Trocknes Wasserstoffgas wird durch die ganze Vorrichtung geleitet und entweicht bei *D* durch eine mittelst einer Kautschukver-

[1]) Transact. of the R. Soc. of Eding. **22**, III, 441; Ann. Chem. Pharm. **121**, 101; **122**, 245. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 162; Compt. rend. **76**, 601.

bindung angefügte lange enge Röhe. Das Bad wird nun zunächst mit warmem Wasser gefüllt, bis dieses die Umbiegungen *a* und *a* überdeckt. Die Verbindung mit dem Wasserstoffentwickelungsapparat wird dann für einen Augenblick unterbrochen, damit eine kleine Menge der Substanz bei *A* in den Apparat gebracht werden kann. Die Substanz, welche die kleine Kugel *b* höchstens bis zur Hälfte anfüllen darf, wird in dem Wasserstoffstrom theilweise verflüchtigt und kommt als Dampf in den Theil *cc* des Apparates. Während dieser ganzen Zeit wird die Temperatur des Bades in allen Theilen desselben durch stetes Umrühren gleichförmig und in sehr langsamem Steigen erhalten. Hat man sich der Temperatur, für welche eine Bestimmung gemacht werden soll, bis auf einige Grade genährt, so wird der Wasserstoffstrom fast unterbrochen, so dass die Kugeln *c* und *c* weniger Dampf enthalten, als bei der Zuschmelztemperatur das Gas vollständig sättigt. Man lässt nun das Wasser aus dem Bade, durch Oeffnen eines am Boden desselben befindlichen grossen Zapfens, abfliessen, bis die Umbiegungen *a* und *a* frei von Wasser, die Kugeln *c* und *c* aber noch davon bedeckt sind. Sobald nun der Wasserstoffstrom ganz unterbrochen ist, schmilzt man mit einer Löthrohrflamme den Apparat bei *a* und *a* ab. Die Temperatur des Bades und der Barometerstand sind hierbei zu beobachten. Nach dem Reinigen wird der Apparat (welcher nun aus drei Theilen besteht, nämlich dem zugeschmolzenen Theil *cc* und den beiden Enden *b* und *D*) gewogen. Zur Bestimmung des Inhaltes des Apparates bricht man eines der Enden unter Wasser ab, worauf das Wasser emporsteigt und den Apparat bis auf das Volum des hineingebrachten Wasserstoffs erfüllt. Die Kugeln müssen nun, ohne dass ihre Temperatur sich ändert, aus dem Wasser genommen und mit dem in sie eingetretenen Wasser gewogen werden. Die Differenz zwischen diesem Gewichte und dem der mit Wasser ganz gefüllten Kugeln gibt das Gewicht in Grammen, welches das Volum des eingeschlossenen Wasserstoffs in Cubikcentimetern ausdrückt; der Druck ist der Barometerstand weniger der in die Kugeln eingetretenen Wassersäule; die Temperatur ist die des Wassers [1]).

L. Carius [2]) hat eine Methode beschrieben, welche sich als eine Modification der eben beschriebenen betrachten lässt. Da dieselbe wohl kaum zur Anwendung kommen dürfte, so wollen wir dieselbe hier nur im Princip angeben.

Die im zugeschmolzenen Kügelchen abgewogene Substanz wird in ein Glasrohr gebracht, welches mit Luft oder einem anderen indifferenten Gase gefüllt, zu einer capillaren Spitze ausgezogen und bei bekannter Temperatur und Druck zugeschmolzen wird. Die Kugel wird dann durch Schütteln zertrümmert, das Rohr längere Zeit bei constanter Temperatur erhitzt, die Spitze aufgeblasen und, wenn kein Gas mehr entweicht, zugeschmolzen. Nach dem Erkalten ermittelt man das Volum des noch vorhandenen indifferenten Gases, dasjenige der Dämpfe und den Gesammtinhalt des Gefässes. Aus diesen Daten lässt sich dann die Dampfdichte berechnen.

1) Ueber eine Kritik der nach dieser Methode erhaltenen Resultate, vgl. L. Troost und P. Hautefeuille, Compt. rend. 83, 220, 975. — 2) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1871, 829.

Anhang.

Tabellen zur Berechnung der Dampfdichte.

I.

Tension des Wasserdampfes für die Temperaturen von 10 bis 20·9° nach Regnault[1]).

Grade	Tension	Grade	Tension	Grade	Tension
10·0	9·165	13·7	11·681	17·4	14·790
10·1	9·227	13·8	11·757	17·5	14·882
10·2	9·288	13·9	11·832	17·6	14·977
10·3	9·350	14·0	11·908	17·7	15·072
10·4	9·412	14·1	11·986	17·8	15·167
10·5	9·474	14·2	12·064	17·9	15·262
10·6	9·537	14·3	12·142	18·0	15·357
10·7	9·601	14·4	12·220	18·1	15·454
10·8	9·665	14·5	12·298	18·2	15·552
10·9	9·728	14·6	12·378	18·3	15·650
11·0	9·792	14·7	12·418	18·4	15·747
11·1	9·857	14·8	12·538	18·5	15·845
11·2	9·923	14·9	12·619	18·6	15·945
11·3	9·989	15·0	12·699	18·7	16·045
11·4	10·054	15·1	12·781	18·8	16·145
11·5	10·120	15·2	12·864	18·9	16·246
11·6	10·187	15·3	12·947	19·0	16·346
11·7	10·255	15·4	13·019	19·1	16·449
11·8	10·322	15·5	13·112	19·2	16·552
11·9	10·389	15·6	13·197	19·3	16·655
12·0	10·457	15·7	13·281	19·4	16·758
12·1	10·526	15·8	13·366	19·5	16·861
12·2	10·596	15·9	13·451	19·6	16·967
12·3	10·665	16·0	13·536	19·7	17·073
12·4	10·734	16·1	13·623	19·8	17·179
12·5	10·804	16·2	13·710	19·9	17·285
12·6	10·875	16·3	13·797	20·0	17·391
12·7	10·947	16·4	13·885	20·1	17·500
12·8	11·019	16·5	13·972	20·2	17·608
12·9	11·090	16·6	14·062	20·3	17·717
13·0	11·162	16·7	14·151	20·4	17·826
13·1	11·235	16·8	14·241	20·5	17·935
13·2	11·309	16·9	14·331	20·6	18·047
13·3	11·383	17·0	14·421	20·7	18·159
13·4	11·416	17·1	14·513	20·8	18·271
13·5	11·530	17·2	14·605	20·9	18·383
13·6	11·605	17·3	14·697		

[1]) Für andere Temperaturen siehe die Tabelle S. 167.

II.

Tabelle für die Werthe von 1 + 0·00366 t [1]).

t	Num.	Log.	t	Num.	Log.
0			0		
— 2·0	0·99268	9·99681	+ 2·0	1·00732	0·00317
1·9	0·99305	9·99697	2·1	1·00769	0·00333
1·8	0·99341	9·99713	2·2	1·00805	0·00349
1·7	0·99378	9·99729	2·3	1·00842	0·00365
1·6	0·96414	9·99745	2·4	1·00878	0·00381
1·5	0·99451	9·99761	2·5	1·00915	0·00397
1·4	0·99488	9·99777	2·6	1·00952	0·00412
1·3	0·99524	9·99793	2·7	1·00988	0·00428
1·2	0·99561	9·99809	2·8	1·01025	0·00444
1·1	0·99597	9·99825	2·9	1·01061	0·00459
1·0	0·99634	9·99841	3·0	1·01098	0·00474
0·9	0·99671	9·99857	3·1	1·01135	0·00490
0·8	0·99707	9·99873	3·2	1·01171	0·00506
0·7	0·99744	9·99888	3·3	1·01208	0·00521
0·6	0·99780	9·99904	3·4	1·01244	0·00537
0·5	0·99817	9·99920	3·5	1·01281	0·00553
0·4	0·99854	9·99937	3·6	1·01318	0·00568
0·3	0·99890	9·99952	3·7	1·01354	0·00584
0·2	0·99927	9·99968	3·8	1·01391	0·00600
0·1	0·99963	9·99984	3·9	1·01427	0·00615
0·0	1·00000	0·00000	4·0	1·01464	0·00631
+ 0·1	1·00037	0·00016	4·1	1·01501	0·00647
0·2	1·00073	0·00032	4·2	1·01537	0·00663
0·3	1·00110	0·00048	4·3	1·01574	0·00678
0·4	1·00146	0·00063	4·4	1·01610	0·00694
0·5	1·00183	0·00079	4·5	1·01647	0·00710
0·6	1·00220	0·00095	4·6	1·01684	0·00725
0·7	1·00256	0·00111	4·7	1·01720	0·00741
0·8	1·00293	0·00127	4·8	1·01757	0·00756
0·9	1·00329	0·00143	4·9	1·01793	0·00772
1·0	1·00366	0·00159	5·0	1·01830	0·00788
1·1	1·00403	0·00175	5·1	1·01867	0·00803
1·2	1·00439	0·00191	5·2	1·01903	0·00819
1·3	1·00476	0·00207	5·3	1·01940	0·00834
1·4	1·00512	0·00222	5·4	1·01976	0·00850
1·5	1·00549	0·00238	5·5	1·02013	0·00865
1·6	1·00586	0·00254	5·6	1·02050	0·00881
1·7	1·00622	0·00270	5·7	1·02086	0·00896
1·8	1·00659	0·00285	5·8	1·02123	0·00912
1·9	1·00695	0·00301	5·9	1·02159	0·00927

[1]) Aus Bunsen's Gasometrischen Methoden, 2. Aufl., Braunschweig 1877.

t	Num.	Log.	t	Num.	Log.
0			0		
+ 6·0	1·02196	0·00943	+ 11·0	1·04026	0·01714
6·1	1·02233	0·00959	11·1	1·04063	0·01729
6·2	1·02269	0·00975	11·2	1·04099	0·01744
6·3	1·02306	0·00991	11·3	1·04136	0·01759
6·4	1·02342	0·01006	11·4	1·04172	0·01775
6·5	1·02379	0·01022	11·5	1·04209	0·01790
6·6	1·02416	0·01038	11·6	1·04246	0·01805
6·7	1·02452	0·01054	11·7	1·04282	0·01820
6·8	1·02489	0·01069	11·8	1·04319	0·01836
6·9	1·02525	0·01084	11·9	1·04355	0·01851
7·0	1·02562	0·01099	12·0	1·04392	0·01867
7·1	1·02599	0·01115	12·1	1·04429	0·01882
7·2	1·02635	0·01131	12·2	1·04465	0·01897
7·3	1·02672	0·01147	12·3	1·04502	0·01912
7·4	1·02708	0·01162	12·4	1·04538	0·01928
7·5	1·02745	0·01177	12·5	1·04575	0·01943
7·6	1·02782	0·01193	12·6	1·04612	0·01958
7·7	1·02718	0·01208	12·7	1·04648	0·01973
7·8	1·02855	0·01223	12·8	1·04685	0·01989
7·9	1·02891	0·01238	12·9	1·04721	0·02004
8·0	1·02928	0·01253	13·0	1·04758	0·02019
8·1	1·02965	0·01269	13·1	1·04795	0·02034
8·2	1·03001	0·01284	13·2	1·04831	0·02049
8·3	1·03038	0·01300	13·3	1·04868	0·02064
8·4	1·03074	0·01315	13·4	1·04904	0·02079
8·5	1·03111	0·01330	13·5	1·04941	0·02095
8·6	1·03148	0·01346	13·6	1·04978	0·02110
8·7	1·03184	0·01361	13·7	1·05014	0·02125
8·8	1·03221	0·01377	13·8	1·05051	0·02140
8·9	1·03257	0·01392	13·9	1·05087	0·02155
9·0	1·03294	0·01407	14·0	1·05124	0·02170
9·1	1·03331	0·01423	14·1	1·05161	0·02185
9·2	1·03367	0·01438	14·2	1·05197	0·02200
9·3	1·03404	0·01454	14·3	1·05234	0·02215
9·4	1·03440	0·01469	14·4	1·05270	0·02230
9·5	1·03477	0·01484	14·5	1·05307	0·02246
9·6	1·03514	0·01500	14·6	1·05324	0·02261
9·7	1·03550	0·01515	14·7	1·05380	0·02276
9·8	1·03587	0·01530	14·8	1·05417	0·02291
9·9	1·03623	0·01545	14·9	1·05453	0·02306
10·0	1·03660	0·01561	15·0	1·05490	0·02321
10·1	1·03697	0·01577	15·1	1·05527	0·02336
10·2	1·03733	0·01592	15·2	1·05563	0·02351
10·3	1·03770	0·01607	15·3	1·05600	0·02366
10·4	1·03806	0·01623	15·4	1·05636	0·02381
10·5	1·03843	0·01639	15·5	1·05673	0·02396
10·6	1·03880	0·01653	15·6	1·05710	0·02411
10·7	1·03816	0·01669	15·7	1·05746	0·02426
10·8	1·03053	0·01683	15·8	1·05783	0·02441
10·9	1·03989	0·01698	15·9	1·05819	0·02456

t	Num.	Log.	t	Num.	Log.
0			0		
+ 16·0	1·05856	0·02471	+ 21·0	1·07686	0·03216
16·1	1·05893	0·02486	21·1	1·07723	0·03231
16·2	1·05929	0·02501	21·2	1·07759	0·03246
16·3	1·05966	0·02516	21·3	1·07796	0·03261
16·4	1·06002	0·02531	21·4	1·07832	0·03275
16·5	1·06039	0·02546	21·5	1·07869	0·03290
16·6	1·06076	0·02561	21·6	1·07906	0·03305
16·7	1·06112	0·02576	21·7	1·07942	0·03320
16·8	1·06149	0·02591	21·8	1·07979	0·03334
16·9	1·06185	0·02506	21·9	1·08015	0·03349
17·0	1·06222	0·02621	22·0	1·08052	0·03363
17·1	1·06259	0·02636	22·1	1·08089	0·03378
17·2	1·06295	0·02651	22·2	1·08125	0·03393
17·3	1·06332	0·02666	22·3	1·08162	0·03408
17·4	1·06368	0·02681	22·4	1·08198	0·03422
17·5	1·06405	0·02696	22·5	1·08235	0·03437
17·6	1·06442	0·02711	22·6	1·08272	0·03452
17·7	1·06478	0·02726	22·7	1·08308	0·03466
17·8	1·06515	0·02741	22·8	1·08345	0·03481
17·9	1·06551	0·02756	22·9	1·08381	0·03496
18·0	1·06588	0·02771	23·0	1·08418	0·03510
18·1	1·06625	0·02786	23·1	1·08455	0·03525
18·2	1·06661	0·02801	23·2	1·08491	0·03539
18·3	1·06698	0·02816	23·3	1·08528	0·03554
18·4	1·06734	0·02831	23·4	1·08564	0·03568
18·5	1·06771	0·02846	23·5	1·08601	0·03583
18·6	1·06808	0·02861	23·6	1·08638	0·03598
18·7	1·06844	0·02876	23·7	1·08674	0·03612
18·8	1·06881	0·02891	23·8	1·08711	0·03627
18·9	1·06917	0·02906	23·9	1·08747	0·03642
19·0	1·06954	0·02921	24·0	1·08784	0·03656
19·1	1·06991	0·02936	24·1	1·08821	0·03671
19·2	1·07027	0·02951	24·2	1·08857	0·03685
19·3	1·07064	0·02965	24·3	1·08894	0·03700
19·4	1·07100	0·02980	24·4	1·08930	0·03714
19·5	1·07137	0·02995	24·5	1·08967	0·03729
19·6	1·07174	0·03009	24·6	1·09004	0·03744
19·7	1·07210	0·03024	24·7	1·09040	0·03758
19·8	1·07247	0·03039	24·8	1·09077	0·03772
19·9	1·07283	0·03053	24·9	1·09113	0·03787
20·0	1·07320	0·03068	25·0	1·09150	0·03802
20·1	1·07357	0·03083	25·1	1·09187	0·03817
20·2	1·07393	0·03098	25·2	1·09223	0·03831
20·3	1·07430	0·03113	25·3	1·09260	0·03846
20·4	1·07466	0·03128	25·4	1·09296	0·03860
20·5	1·07503	0·03142	25·5	1·09333	0·03875
20·6	1·07540	0·03157	25·6	1·09370	0·03889
20·7	1·07576	0·03172	25·7	1·09406	0·03904
20·8	1·07613	0·03187	25·8	1·09443	0·03918
20·9	1·07649	0·03201	25·9	1·09479	0·03933

t	Num.	Log.	t	Num.	Log.
0			0		
+ 26·0	1·09516	0·03948	+ 31·0	1·11346	0·04667
26·1	1·09553	0·03963	31·1	1·11383	0·04681
26·2	1·09589	0·03977	31·2	1·11419	0·04695
26·3	1·09626	0·03992	31·3	1·11456	0·04710
26·4	1·09662	0·04006	31·4	1·11492	0·04724
26·5	1·09699	0·04021	31·5	1·11529	0·04738
26·6	1·09736	0·04035	31·6	1·11566	0·04753
26·7	1·09772	0·04050	31·7	1·11602	0·04767
26·8	1·09809	0·04064	31·8	1·11639	0·04781
26·9	1·09845	0·04079	31·9	1·11675	0·04796
27·0	1·09882	0·04093	32·0	1·11712	0·04810
27·1	1·09919	0·04107	32·1	1·11749	0·04824
27·2	1·09955	0·04122	32·2	1·11785	0·04838
27·3	1·09992	0·04136	32·3	1·11822	0·04852
27·4	1·10028	0·04150	32·4	1·11858	0·04866
27·5	1·10065	0·04165	32·5	1·11895	0·04881
27·6	1·10102	0·04179	32·6	1·11932	0·04895
27·7	1·10138	0·04193	32·7	1·11968	0·04909
27·8	1·10175	0·04208	32·8	1·12005	0·04923
27·9	1·10211	0·04222	32·9	1·12041	0·04938
28·0	1·10248	0·04237	33·0	1·12078	0·04952
28·1	1·10285	0·04251	33·1	1·12115	0·04966
28·2	1·10321	0·04266	33·2	1·12151	0·04980
28·3	1·10358	0·04280	33·3	1·12188	0·04994
28·4	1·10394	0·04295	33·4	1·12224	0·05008
28·5	1·10431	0·04309	33·5	1·12261	0·05022
28·6	1·10468	0·04323	33·6	1·12298	0·05036
28·7	1·10504	0·04338	33·7	1·12334	0·05050
28·8	1·10541	0·04352	33·8	1·12371	0·05065
28·9	1·10577	0·04367	33·9	1·12407	0·05079
29·0	1·10614	0·04381	34·0	1·12444	0·05094
29·1	1·10651	0·04395	34·1	1·12481	0·05108
29·2	1·10687	0·04410	34·2	1·12517	0·05122
29·3	1·10724	0·04424	34·3	1·12554	0·05136
29·4	1·10760	0·04438	34·4	1·12590	0·05150
29·5	1·10797	0·04453	34·5	1·12627	0·05164
29·6	1·10834	0·04467	34·6	1·12664	0·05178
29·7	1·10870	0·04482	34·7	1·12700	0·05193
29·8	1·10907	0·04496	34·8	1·12737	0·05207
29·9	1·10943	0·04510	34·9	1·12773	0·05221
30·0	1·10980	0·04524	35·0	1·12810	0·05235
30·1	1·11017	0·04538	35·1	1·12847	0·05249
30·2	1·11053	0·04552	35·2	1·12883	0·05263
30·3	1·11090	0·04567	35·3	1·12920	0·05277
30·4	1·11126	0·04581	35·4	1·12956	0·05291
30·5	1·11163	0·04595	35·5	1·12993	0·05305
30·6	1·11200	0·04610	35·6	1·13030	0·05319
30·7	1·11236	0·04624	35·7	1·13066	0·05333
30·8	1·11273	0·04638	35·8	1·13103	0·05347
30·9	1·11309	0·04653	35·9	1·13139	0·05361

t	Num.	Log.	t	Num.	Log.
0			0		
+ 36·0	1·13176	0·05375	+ 38·0	1·13908	0·05655
36·1	1·13213	0·05389	38·1	1·13945	0·05669
36·2	1·13249	0·05403	38·2	1·13981	0·05683
36·3	1·13286	0·05417	38·3	1·14018	0·05697
36·4	1·13322	0·05431	38·4	1·14054	0·05711
36·5	1·13359	0·05446	38·5	1·14091	0·05725
36·6	1·13396	0·05460	38·6	1·14128	0·05739
36·7	1·13432	0·05474	38·7	1·14164	0·05753
36·8	1·13469	0·05488	38·8	1·14201	0·05767
36·9	1·13505	0·05502	38·9	1·14237	0·05781
37·0	1·13542	0·05516	39·0	1·14274	0·05795
37·1	1·13579	0·05530	39·1	1·14311	0·05809
37·2	1·13615	0·05544	39·2	1·14347	0·05823
37·3	1·13652	0·05558	39·3	1·14384	0·05837
37·4	1·13688	0·05572	39·4	1·14420	0·05850
37·5	1·13725	0·05585	39·5	1·14457	0·05864
37·6	1·13762	0·05599	39·6	1·14494	0·05878
37·7	1·13798	0·05613	39·7	1·14530	0·05892
37·8	1·13835	0·05627	39·8	1·14567	0·05905
37·9	1·13871	0·05641	39·9	1·14603	0·05919
			40·0	1·14640	0·05933

III.

Tabelle zur Reduction einer Quecksilbersäule an gläserner Scale auf 0^0 [1]).

Millim.	1^0	2^0	3^0	4^0	5^0	6^0	7^0	8^0	9^0	10^0
5	0·00085	0·00171	0·00256	0·00342	0·00428	0·00513	0·00599	0·00684	0·00770	0·00855
10	0·00171	0·00342	0·00513	0·00684	0·00865	0·01027	0·01198	0·01369	0·01540	0·01711
15	0·00256	0 00513	0·00769	0·01026	0·01284	0·01540	0·01797	0·02053	0·02310	0·02566
20	0·00342	0·00684	0·01027	0·01368	0·01712	0·02054	0·02396	0·02738	0·03080	0·03422
25	0·00427	0·00855	0·01283	0·01710	0·02139	0·02567	0·02995	0·03422	0·03850	0·04277
30	0·00513	0·01026	0·01540	0·02052	0·02567	0·03080	0·03593	0·04107	0·04620	0·05133
35	0·00598	0·01197	0·01797	0·02394	0·02995	0·03594	0·04192	0·04791	0·05390	0·05988
40	0·00684	0·01368	0·02053	0·02736	0·03423	0·04107	0·04791	0·05476	0·06160	0·06844
45	0·00769	0·01539	0·02310	0·03078	0·03850	0·04620	0·05390	0·06160	0·06930	0·07699
50	0·00855	0·01711	0·02567	0·03422	0·04278	0·05133	0·05989	0·06844	0·07700	0·08555
55	0·00940	0·01882	0·02824	0·03764	0·04706	0·05646	0·06588	0·07528	0·08470	0·09410
60	0·01026	0·02053	0·03080	0·04106	0·05134	0·06160	0·07187	0·08213	0·09240	0·10266
65	0·01111	0·02224	0·03337	0·04449	0·05562	0·06673	0·07786	0·08897	0·10010	0·11121
70	0·01197	0·02395	0·03593	0·04791	0·05990	0·07187	0·08385	0·09582	0·10780	0·11977
75	0·01282	0·02567	0·03850	0·05153	0·06417	0·07700	0·08983	0·10266	0·11550	0·12832
80	0·01368	0·02738	0·04106	0·05476	0·06845	0·08213	0·09582	0·10951	0·12320	0·13688
85	0·01453	0·02909	0·04363	0·05818	0·07273	0·08727	0·10181	0·11635	0·13090	0·14543
90	0·01539	0·03080	0·04619	0·06160	0·07701	0·09240	0·10780	0·12320	0·13860	0·15399
95	0.01625	0 03251	0·04876	0·06502	0·08129	0·09753	0·11378	0·13004	0·14630	0·16254
100	0·01711	0·03422	0·05133	0·06844	0·08555	0·10266	0·11977	0·13688	0·15399	0·17110

[1]) Aus Bunsen's Gasometrischen Methoden, 2. Aufl., Braunschweig 1877.

Millim.	1^0	2^0	3^0	4^0	5^0	6^0	7^0	8^0	9^0	10^0
105	0·01796	0·03593	0·05390	0·07186	0·08983	0·10779	0·12576	0·14373	0·16169	0·17965
110	0·01882	0·03764	0·05646	0·07528	0·09411	0·11293	0·13175	0·15057	0·16939	0·18821
115	0·01967	0·03935	0·05903	0·07871	0·09839	0·11806	0·13774	0·15741	0·17709	0·19676
120	0·02053	0·04106	0·06160	0·08213	0·10266	0·12320	0·14372	0·16426	0·18479	0·20532
125	0·02138	0·04278	0·06416	0·08555	0·10694	0·12833	0·14971	0·17110	0·19248	0·21387
130	0·02224	0·04449	0·06673	0·08898	0·11122	0·13346	0·15570	0.17795	0·20018	0·22243
135	0·02309	0·04620	0·06929	0·09240	0·11549	0·13860	0·16169	0·18479	0·20788	0·23098
140	0·02395	0·04791	0·07186	0·09582	0·11977	0·14374	0·16767	0·19164	0·21558	0·23954
145	0·02480	0·04962	0·07442	0·09924	0·12405	0·14887	0·17366	0·19848	0·22328	0·24809
150	0·02566	0·05133	0·07699	0·10266	0·12832	0·15399	0·17965	0·20532	0·23098	0·25665
155	0·02651	0·05304	0·07956	0·10608	0·13260	0·15912	0·18564	0·21216	0·23868	0·26520
160	0·02737	0·05475	0·08212	0·10950	0·13688	0·16426	0·19163	0·21901	0·24638	0·27376
165	0·02822	0·05646	0·08469	0·11293	0·14116	0·16939	0·19762	0·22585	0·25408	0·28231
170	0·02908	0·05817	0·08726	0·11635	0·14543	0·17453	0·20361	0·23270	0·26178	0·29087
175	0·02994	0·05989	0·08982	0·11977	0·14971	0·17966	0·20959	0·23954	0·26948	0·29942
180	0·03079	0·06160	0·09239	0·12320	0·15399	0·18479	0·21553	0·24639	0·27718	0·30798
185	0·03165	0·06331	0·09495	0·12662	0·15827	0·18993	0·22157	0·25323	0·28488	0·31653
190	0·03250	0·06502	0·09752	0·13004	0·16254	0·19506	0·22756	0·26008	0·29258	0·32509
195	0·03336	0·06673	0·10008	0·13346	0·16682	0·20019	0·23355	0·26692	0·30028	0·33364
200	0·03422	0·06844	0·10266	0·13688	0·17110	0·20532	0·23954	0·27376	0·30798	0·34220
205	0·03507	0·07015	0·10523	0·14030	0·17538	0·21045	0·24553	0·28060	0·31568	0·35075
210	0·03593	0·07186	0·10779	0·14372	0·17966	0·21559	0·25152	0·28745	0·32338	0·35931
215	0·03678	0·07357	0·11036	0·14715	0·18394	0·22072	0·25751	0·29429	0·33108	0·36786
220	0·03764	0·07528	0·11293	0·15057	0·18821	0·22586	0·26349	0·30114	0·33878	0·37642
225	0·03849	0·07700	0·11549	0·15399	0·19249	0·23099	0·26948	0·30798	0·34647	0·38497
230	0·03933	0·07871	0·11805	0·15742	0·19677	0·23612	0·27547	0·31483	0·35417	0·39353
235	0·04020	0·08042	0·12062	0·16084	0·20105	0·24126	0·28145	0·32167	0·36187	0·40208
240	0·04106	0·08213	0·12318	0·16426	0·20532	0·24639	0·28744	0·32852	0·36957	0·41064
245	0·04191	0·08384	0·12575	0·16768	0·20960	0·25152	0·29343	0·33536	0·37727	0·41919
250	0·04277	0·08555	0·12832	0·17110	0·21387	0·25665	0·29942	0·34220	0·38497	0·42775

Millim.	1^0	2^0	3^0	4^0	5^0	6^0	7^0	8^0	9^0	10^0
255	0·04362	0·08726	0·13089	0·17452	0·21815	0·26178	0·30541	0·34904	0·39267	0·43630
260	0·04448	0·08897	0·13345	0·17794	0·22243	0·26692	0·31140	0·35589	0·40037	0·44486
265	0·04534	0·09068	0·13601	0·18137	0·22671	0·27205	0·31739	0·36273	0·40807	0·45341
270	0·04619	0·09239	0·13858	0·18479	0·23098	0·27719	0·32338	0·36958	0·41577	0·46197
275	0·04705	0·09411	0·14115	0·18821	0·23526	0·28232	0·32936	0·37642	0·42347	0·47052
280	0·04790	0·09582	0·14371	0·19164	0·23954	0·28745	0·33535	0·38327	0·43117	0·47908
285	0·04876	0·09753	0·14628	0·19506	0·24381	0·29259	0·34134	0·39011	0·43887	0·48763
290	0·04961	0·09924	0·14884	0·19848	0·24809	0·29772	0·34733	0·39696	0·44657	0·49619
295	0·05047	0·10095	0·15141	0·20190	0·25237	0·30285	0·35332	0·40380	0·45427	0·50474
300	0·05133	0·10266	0·15399	0·20532	0·25665	0·30798	0·35931	0·41064	0·46197	0·51330
305	0·05218	0·10437	0·15656	0·20874	0·26093	0·31311	0·36530	0·41748	0·46967	0·52185
310	0·05304	0·10608	0 15912	0·21216	0·26521	0·31825	0·37129	0·42433	0·47737	0·53041
315	0·05389	0·10779	0·16169	0·21559	0·26949	0·32338	0·37728	0·43117	0·48507	0·53896
320	0·05475	0·10951	0·16426	0·21901	0·27376	0·32852	0·38326	0·43802	0·49277	0·54752
325	0·05560	0·11122	0·16682	0·22243	0·27804	0·33365	0·38925	0·44486	0·50046	0·55607
330	0·05646	0·11293	0·16939	0·22586	0·28232	0·33878	0·39524	0·45171	0·50816	0·56463
335	0·05731	0·11464	0·17195	0·22928	0·28659	0·34392	0·40122	0·45855	0·51586	0·57318
340	0·05817	0·11635	0·17452	0·23270	0·29087	0·34905	0·40721	0·46540	0·52356	0·58174
345	0·05902	0·11806	0·17708	0·23612	0·29515	0·35418	0·41320	0·47224	0·53126	0·59029
350	0·05988	0·11977	0·17965	0·23954	0·29942	0·35931	0·41919	0·47908	0·53896	0·59885
355	0·06074	0·12148	0·18222	0·24296	0·30370	0·36444	0·42518	0·48592	0·54666	0·60740
360	0·06159	0·12319	0·18478	0·24638	0·30798	0·36958	0·43117	0·49277	0·55436	0·61596
365	0·06245	0·12490	0·18735	0·24981	0·31226	0·37471	0·43716	0·49961	0·56206	0·62451
370	0·06330	0·12662	0·18992	0·25323	0·31653	0·37985	0·44315	0·50646	0·56976	0·63307
375	0·06416	0·12833	0·19248	0·25665	0·32081	0·38498	0·44913	0·51330	0·57746	0·64162
380	0·06501	0·13004	0·19505	0·26008	0·32509	0·39011	0·45512	0·52015	0·58516	0·65018
385	0·06587	0·13175	0·19761	0·26350	0·32937	0·39525	0·46111	0·52699	0·59286	0·65873
390	0·06672	0·13346	0·20018	0·26692	0·33364	0·40038	0·46710	0·53384	0·60056	0·66729
395	0·06758	0·13517	0·20274	0·27034	0·33792	0·40552	0·47309	0·54068	0·60826	0·67584
400	0·06844	0·13688	0·20532	0·27376	0·34220	0·41064	0·47908	0·54752	0·61596	0·68440

Millim.	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°
405	0·06929	0·13859	0·20789	0·27718	0·34648	0·41577	0·48507	0·55436	0·62366	0·69295
410	0·07015	0·14030	0·21045	0·28060	0·35076	0·42091	0·49106	0·56121	0·63136	0·70151
415	0·07100	0·14201	0·21302	0·28403	0·35504	0·42604	0·49705	0·56805	0·63906	0·71006
420	0·07186	0·14373	0·21559	0·28745	0·35931	0·43118	0·50303	0·57490	0·64676	0·71862
425	0·07271	0·14544	0·21815	0·29087	0·36359	0·43631	0·50902	0·58174	0·65445	0·72717
430	0·07357	0·14715	0·22072	0·29430	0·36787	0·44144	0·51501	0·58859	0·66215	0·73573
435	0·07442	0·14886	0·22328	0·29772	0·37215	0·44658	0·52099	0·59543	0·66985	0·74428
440	0·07528	0·15057	0·22585	0·30114	0·37642	0·45171	0·52698	0·60228	0·67755	0·75284
445	0·07613	0·15228	0·22841	0·30456	0·38070	0·45684	0·53297	0·60912	0·68525	0·76139
450	0·07699	0·15399	0·23098	0·30798	0·38497	0·46197	0·53896	0·61596	0·69295	0·76995
455	0·07785	0·15570	0·23355	0·31140	0·38925	0·46710	0·54495	0·62280	0·70065	0·77850
460	0·07870	0·15741	0·23612	0·31482	0·39353	0·47224	0·55094	0·62965	0·70835	0·78706
465	0·07956	0·15912	0·23868	0·31825	0·39781	0·47737	0·55693	0·63649	0·71605	0·79561
470	0·08041	0·16084	0·24125	0·32167	0·40208	0·48251	0·56292	0·64334	0·72375	0·80417
475	0·08127	0·16255	0·24382	0·32509	0·40636	0·48764	0·56890	0·65018	0·73145	0·81272
480	0·08212	0·16426	0·24638	0·32852	0·41064	0·49277	0·57489	0·65703	0·73915	0·82128
485	0·08298	0·16597	0·24895	0·33194	0·41491	0·49791	0·58088	0·66387	0·74685	0·82983
490	0·08383	0·16768	0·25151	0·33536	0·41919	0·50304	0·58687	0·67072	0·75455	0·83839
495	0·08469	0·16939	0·25408	0·33878	0·42347	0·50817	0·59286	0·67756	0·76225	0·84694
500	0·08555	0·17110	0·25665	0·34220	0·42775	0·51330	0·59885	0·68440	0·76995	0·85550
505	0·08640	0·17281	0·25922	0·34562	0·43203	0·51843	0·60484	0·69124	0·77765	0·86405
510	0·08726	0·17452	0·26178	0·34904	0·43631	0·52357	0·61083	0·69809	0·78535	0·87261
515	0·08811	0·17623	0·26435	0·35247	0·44059	0·52870	0·61682	0·70493	0·79305	0·88116
520	0·08897	0·17795	0·26692	0·35589	0·44486	0·53384	0·62280	0·71178	0·80075	0·88972
525	0·08982	0·17966	0·26948	0·35931	0·44914	0·53897	0·62879	0·71862	0·80844	0·89827
530	0·09068	0·18137	0·27205	0·36274	0·45342	0·54410	0·63478	0·72547	0·81614	0·90683
535	0·09153	0·18308	0·27461	0·36616	0·45769	0·54924	0·64076	0·73231	0·82384	0·91538
540	0·09239	0·18479	0·27718	0·36958	0·46197	0·55437	0·64675	0·73916	0·83154	0·92394
545	0·09324	0·18650	0·27974	0·37300	0·46625	0·55950	0·65274	0·74600	0·83924	0·93249
550	0·09410	0·18821	0·28231	0·37642	0·47052	0·56463	0·65873	0·75284	0·84694	0·94105

Millim.	1^0	2^0	3^0	4^0	5^0	6^0	7^0	8^0	9^0	10^0
555	0·09496	0·18992	0·28488	0·37984	0·47480	0·56976	0·66472	0·75968	0·85464	0·94960
560	0·09581	0·19163	0·28745	0·38326	0·47908	0·57490	0·67071	0·76653	0·86234	0·95816
565	0·09667	0·19334	0·29001	0·38669	0·48336	0·58003	0·67670	0·77337	0·87004	0·96671
570	0·09752	0·19506	0·29258	0·39011	0·48763	0·58517	0·68269	0·78022	0·87774	0·97527
575	0·09838	0·19677	0·29514	0·39353	0·49191	0·59030	0·68867	0·78706	0·88544	0·98382
580	0·09923	0·19848	0·29771	0·39696	0·49619	0·59543	0·69466	0·79391	0·89314	0·99238
585	0·10009	0·20019	0·30027	0·40038	0·50047	0·60057	0·70065	0·80075	0·90084	1·00093
590	0·10094	0·20190	0·30284	0·40380	0·50474	0·60570	0·70664	0·80760	0·90854	1·00949
595	0·10180	0·20361	0·30540	0·40722	0·50902	0·61083	0·71263	0·81444	0·91624	1·01804
600	0·10266	0·20532	0·30798	0·41064	0·51330	0·61596	0·71862	0·82128	0·92394	1·02660
605	0·10351	0·20703	0·31055	0·41406	0·51758	0·62109	0·72461	0·82812	0·93164	1·03515
610	0·10437	0·20874	0·31311	0·41748	0·52186	0·62623	0·73060	0·83497	0·93934	1·04371
615	0·10522	0·21045	0·31568	0·42091	0·52614	0·63136	0·73659	0·84181	0·94704	1·05226
620	0·10608	0·21217	0·31825	0·42433	0·53041	0·63650	0·74257	0·84866	0·95474	1·06082
625	0·10693	0·21388	0·32081	0·42775	0·53469	0·64163	0·74856	0·85550	0·96243	1·06937
630	0·10779	0·21559	0·32337	0·43118	0·53897	0·64676	0·75455	0·86235	0·97013	1·07793
635	0·10864	0·21730	0·32594	0·43460	0·54324	0·65190	0·76053	0·86919	0·97783	1·08648
640	0·10950	0·21901	0·32850	0·43802	0·54752	0·65703	0·76652	0·87604	0·98553	1·09504
645	0·11035	0·22072	0·33107	0·44144	0·55180	0·66216	0·77251	0·88288	0·99323	1·10359
650	0·11121	0·22243	0·33364	0·44486	0·55607	0·66729	0·77850	0·88972	1·00093	1·11215
655	0·11207	0·22414	0·33621	0·44828	0·56035	0·67242	0·78449	0·89656	1·00863	1·12070
660	0·11292	0·22585	0·33877	0·45170	0·56463	0·67756	0·79048	0·90341	1·01633	1·12926
665	0·11378	0·22756	0·34134	0·45513	0·56891	0·68269	0·79647	0·91025	1·02403	1·13781
670	0·11463	0·22928	0·34391	0·45855	0·57318	0·68783	0·80246	0·91710	1·03173	1·14637
675	0·11549	0·23099	0·34647	0·46197	0·57746	0·69296	0·80844	0·92394	1·03943	1·15492
680	0·11634	0·23270	0·34904	0·46540	0·58174	0·69809	0·81443	0·93079	1·04713	1·16348
685	0·11720	0·23441	0·35160	0·46882	0·58602	0·70323	0·82042	0·93763	1·05483	1·17203
690	0·11805	0·23612	0·35417	0·47224	0·59029	0·70836	0·82641	0·94448	1·06253	1·18059
695	0·11891	0·23783	0·35673	0·47566	0·59457	0·71349	0·83240	0·95132	1·07023	1·18914
700	0·11977	0·23954	0·35931	0·47908	0·59885	0·71862	0·83839	0·95816	1·07793	1·19770

Millim.	1⁰	2⁰	3⁰	4⁰	5⁰	6⁰	7⁰	8⁰	9⁰	10⁰
705	0·12062	0·24125	0·36188	0·48250	0·60313	0·72375	0·84438	0·96500	1·08563	1·20625
710	0·12148	0·24296	0·36444	0·48592	0·60741	0·72889	0·85037	0·97185	1·09333	1·21481
715	0·12233	0·24467	0·36701	0·48935	0·61169	0·73402	0·85636	0·97869	1·10103	1·22336
720	0·12319	0·24639	0·36958	0·49277	0·61596	0·73916	0·86234	0·98554	1·10873	1·23192
725	0·12404	0·24810	0·37214	0·49619	0·62024	0·74429	0·86833	0·99238	1·11642	1·24047
730	0·12490	0·24981	0·37471	0·49962	0·62452	0·74942	0·87432	0·99923	1·12412	1·24903
735	0·12575	0·25152	0·37727	0·50304	0·62880	0·75456	0·88030	1·00607	1·13182	1·25758
740	0·12661	0·25323	0·37984	0·50646	0·63307	0·75969	0·88629	1·01292	1·13952	1·26614
745	0·12746	0·25494	0·38240	0·50988	0·63735	0·76482	0·89228	1·01976	1·14722	1·27469
750	0·12832	0·25665	0·38497	0·51330	0·64162	0·76995	0·89827	1·02660	1·15492	1·28325
755	0·12918	0·25836	0·38754	0·51672	0·64590	0·77508	0·90426	1·03344	1·16262	1·29180
760	0·13003	0·26007	0·39011	0·52014	0·65018	0·78022	0·91025	1·04029	1·17032	1·30036
765	0·13089	0·26178	0·39267	0·52357	0·65446	0·78535	0·91624	1·04713	1·17802	1·30891
770	0·13174	0·26350	0·39524	0·52699	0·65873	0·79049	0·92223	1·05398	1·18572	1·31747
775	0·13260	0·26521	0·39781	0·53041	0·66301	0·79562	0·92821	1·06082	1·19342	1·32602
780	0·13345	0·26692	0·40037	0·53383	0·66729	0·80075	0·93420	1·06767	1·20112	1·33458
785	0·13431	0·26863	0·40294	0·53725	0·67157	0·80589	0·94019	1·07451	1·20882	1·34313
790	0·13516	0·27034	0·40550	0·54067	0·67584	0·81102	0·94618	1·08136	1·21652	1·35169
795	0·13602	0·27205	0·40707	0·54409	0·68012	0·81615	0·95217	1·08820	1·22422	1·36024
800	0·13688	0·27376	0·41064	0·54752	0·68440	0·82128	0·95816	1·09504	1·23192	1·36880
805	0·13773	0·27547	0·41321	0·55094	0·68868	0·82641	0·96415	1·10118	1·23962	1·37735
810	0·13859	0·27718	0·41577	0·55436	0·69296	0·83155	0·97014	1·10873	1·24732	1·38591
815	0·13944	0·27889	0·41834	0·55779	0·69724	0·83668	0·97613	1·11557	1·25502	1·39446
820	0·14030	0·28061	0·42091	0·56121	0·70151	0·84182	0·98211	1·12242	1·26272	1·40302
825	0·14115	0·28232	0·42347	0·56463	0·70579	0·84695	0·98810	1·12926	1·27041	1·41157
830	0·14201	0·28403	0·42604	0·56806	0·71007	0·85208	0·99409	1·13611	1·27811	1·42013
835	0·14286	0·28574	0·42860	0·57148	0·71435	0·85722	1·00007	1·14295	1·28581	1·42868
840	0·14372	0·28745	0·43117	0·57490	0·71862	0·86235	1·00606	1·14980	1·29351	1·43724
845	0·14457	0·28916	0·43373	0·57832	0·72290	0·86748	1·01205	1·15664	1·30121	1·44579
850	0·14543	0·29087	0·43630	0·58174	0·72717	0·87261	1·01804	1·16348	1·30891	1·45435

Millim.	1^0	2^0	3^0	4^0	5^0	6^0	7^0	8^0	9^0	10^0
855	0·14629	0·29258	0·43887	0·58516	0·73145	0·87774	1·02403	1·17032	1·31661	1·46290
860	0·14714	0·29429	0·44144	0·58858	0·73573	0·88288	1·03002	1·17717	1·32431	1·47146
865	0·14800	0·29600	0·44400	0·59201	0·74001	0·88801	1·03601	1·18401	1·33201	1·48001
870	0·14885	0·29772	0·44657	0·59543	0·74428	0·89315	1·04200	1·19086	1·33971	1·48857
875	0·14971	0·29943	0·44914	0·59885	0·74856	0·89828	1·04798	1·19770	1·34741	1·49712
880	0·15056	0·30114	0·45170	0·60228	0·75284	0·90341	1·05397	1·20455	1·35511	1·50568
885	0·15142	0·30285	0·45427	0·60570	0·75712	0·90855	1·05996	1·21139	1·36281	1·51423
890	0·15227	0·30456	0·45683	0·60912	0·76139	0·91368	1·06595	1·21824	1·37051	1·52279
895	0·15313	0·30627	0·45940	0·61354	0·76567	0·91881	1·07194	1·22508	1·37821	1·53134
900	0·15399	0·30798	0·46197	0·61596	0·76995	0·92394	1·07793	1·23192	1·38591	1·53990
905	0·15484	0·30969	0·46454	0·61938	0·77423	0·92907	1·08392	1·23876	1·39361	1·54845
910	0·15570	0·31140	0·46710	0·62280	0·77851	0·93421	1·08991	1·24561	1·40131	1·55701
915	0·15655	0·31311	0·46967	0·62623	0·78279	0·93934	1·09490	1·25245	1·40901	1·56556
920	0·15741	0·31483	0·47224	0·62965	0·78706	0·94448	1·10188	1·25930	1·41671	1·57412
925	0·15826	0·31654	0·47480	0·63307	0·79134	0·94961	1·10787	1·26614	1·42440	1·58267
930	0·15912	0·31825	0·47737	0·63650	0·79562	0·95474	1·11386	1·27299	1·43210	1·59123
935	0·15997	0·31996	0·47993	0·63992	0·79989	0·95988	1·11984	1·27983	1·43980	1·59978
940	0·16083	0·32167	0·48250	0·64334	0·80417	0·96501	1·12583	1·28668	1·44750	1·60834
945	0·16168	0·32338	0·48506	0·64676	0·80845	0·97014	1·13182	1·29352	1·45520	1·61689
950	0·16254	0·32509	0·48763	0·65018	0·81273	0·97527	1·13781	1·30036	1·46290	1·62545
955	0·16339	0·32680	0·49020	0·65360	0·81701	0·98040	1·14380	1·30720	1·47060	1·63400
960	0·16425	0·32851	0·49277	0·65708	0·82129	0·98554	1·14979	1·31405	1·47830	1·64256
965	0·16510	0·33022	0·49533	0·66045	0·82557	0·99067	1·15578	1·32089	1·48600	1·65111
970	0·16596	0·33193	0·49790	0·66387	0·82984	0·99581	1·16177	1·32774	1·49370	1·65967
975	0·16681	0·33364	0·50047	0·66729	0·83412	1·00094	1·16775	1·33458	1·50140	1·66822
980	0·16767	0·33535	0·50303	0·67072	0·83840	1·00607	1·17374	1·34143	1·50910	1·67678
985	0·16852	0·33706	0·50560	0·67414	0·84268	1·01121	1·17973	1·34827	1·51680	1·68533
990	0·16938	0·33877	0·50816	0·67756	0·84695	1·01634	1·18572	1·35512	1·52450	1·69389
995	0·17023	0·34048	0·51073	0·68098	0·85123	1·02147	1·19171	1·36196	1·53220	1·70244
1000	0·17110	0·34220	0·51330	0·68440	0·85550	1·02660	1·19770	1·36880	1·53990	1·71100

IV.

Ausdehnung des Quecksilbers und des gewöhnlichen Glases zwischen 0° und 200° nach Regnault[1]) und G. Recknagel[2]).

(Specifisches Gewicht des Quecksilbers bei 0° = 13·596.)

Temperatur des Luftthermometers	Mittlerer Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers zwischen 0° und t^0	Differenz	Mittlerer Ausdehnungscoefficient des gewöhnlichen Glases zwischen 0° und t^0
10°	0·00 018 038		0·00 002 554
20	0·00 018 047	9	0·00 002 577
30	0·00 018 057	10	0·00 002 600
40	0·00 018 068	11	0·00 002 623
50	0·00 018 079	11	0·00 002 646
60	0·00 018 091	12	0·00 002 669
70	0·00 018 104	13	0·00 002 692
80	0·00 018 119	15	0·00 002 715
90	0·00 018 135	16	0·00 002 738
100	0·00 018 153	28	0·00 002 761
110	0·00 018 174	21	0·00 002 784
120	0·00 018 198	24	0·00 002 807
130	0·00 018 222	24	0·00 002 830
140	0·00 018 246	24	0·00 002 853
150	0·00 018 270	24	0·00 002 877
160	0·00 018 295	25	0·00 002 900
170	0·00 018 321	26	0·00 002 923
180	0·00 018 348	27	0·00 002 946
190	0·00 018 376	28	0·00 002 969
200	0·00 018 405	29	0·00 002 992

1) Mém. de l'Acad. 1847, **21**, 215. — 2) Pogg. Ann. **123**, 115.

V.

Tension des Quecksilberdampfes nach Regnault[1]).

Temperatur des Luftthermometers	Tension Millimeter	Temperatur des Luftthermometers	Tension Millimeter
0°	0·0200	240	58·82
10	0·0268	250	75·75
20	0·0372	260	96·73
30	0·0530	270	123·01
40	0·0767	280	155·17
50	0·1120	290	194·46
60	0·1643	300	242·15
70	0·2410	310	299·69
80	0·3528	320	368·73
90	0·5142	330	450·91
100	0·7455	340	548·35
110	1·0734	350	663·18
120	1·5341	360	797·74
130	2·1752	370	954·65
140	3·0592	380	1139·65
150	4·2664	390	1346·71
160	5·9002	400	1587·96
170	8·0912	420	2177·53
180	11·00	440	2933·99
190	14·84	460	3888·14
200	19·90	480	5072·43
210	26·35	500	6520·25
220	34·70	520	8264·96
230	45·35		

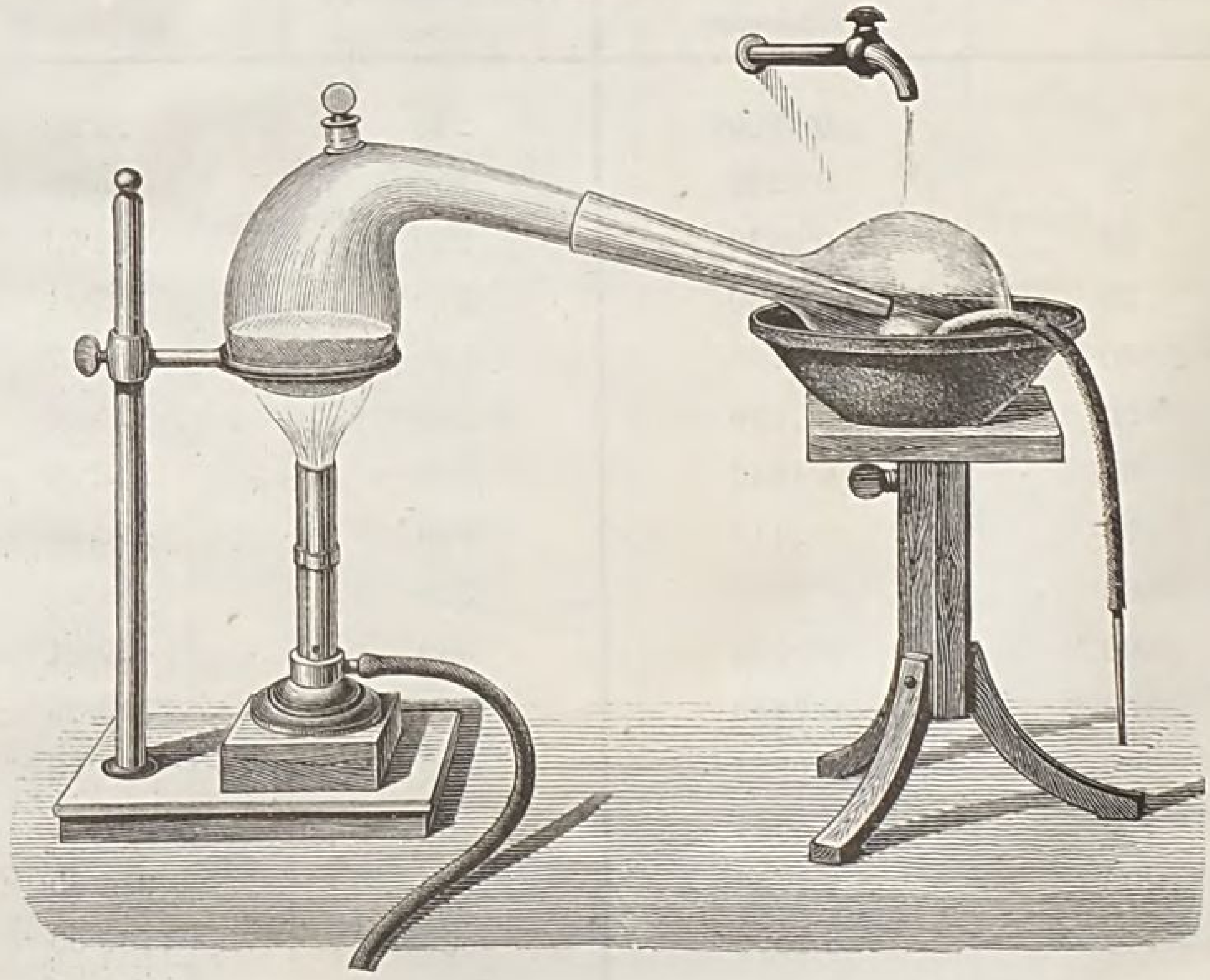
[1]) Mém. de l'Acad. 1862, **26**, 506.

Einfache und fractionirte Destillation.

Unter Destillation versteht man das Ueberführen eines Körpers in den Dampfzustand und das Wiederverdichten des Dampfes zur Flüssigkeit. Sie bezweckt, leichter flüchtige Substanzen von schwerer oder gar nicht flüchtigen zu trennen und so entweder die ersteren oder letzteren für sich zu gewinnen. Die Destillation ist eine der am häufigst angewandten Operationen der Chemie.

Eine der einfachsten Vorrichtungen zur Ausführung der Destillation zeigt Fig. 60. Der zu destillirende Körper befindet sich in der Retorte

Fig. 60.



und die Dämpfe desselben werden in der mit dieser verbundenen Vorlage condensirt, welch letztere durch darüber fliessendes Wasser stetig abgekühlt wird.

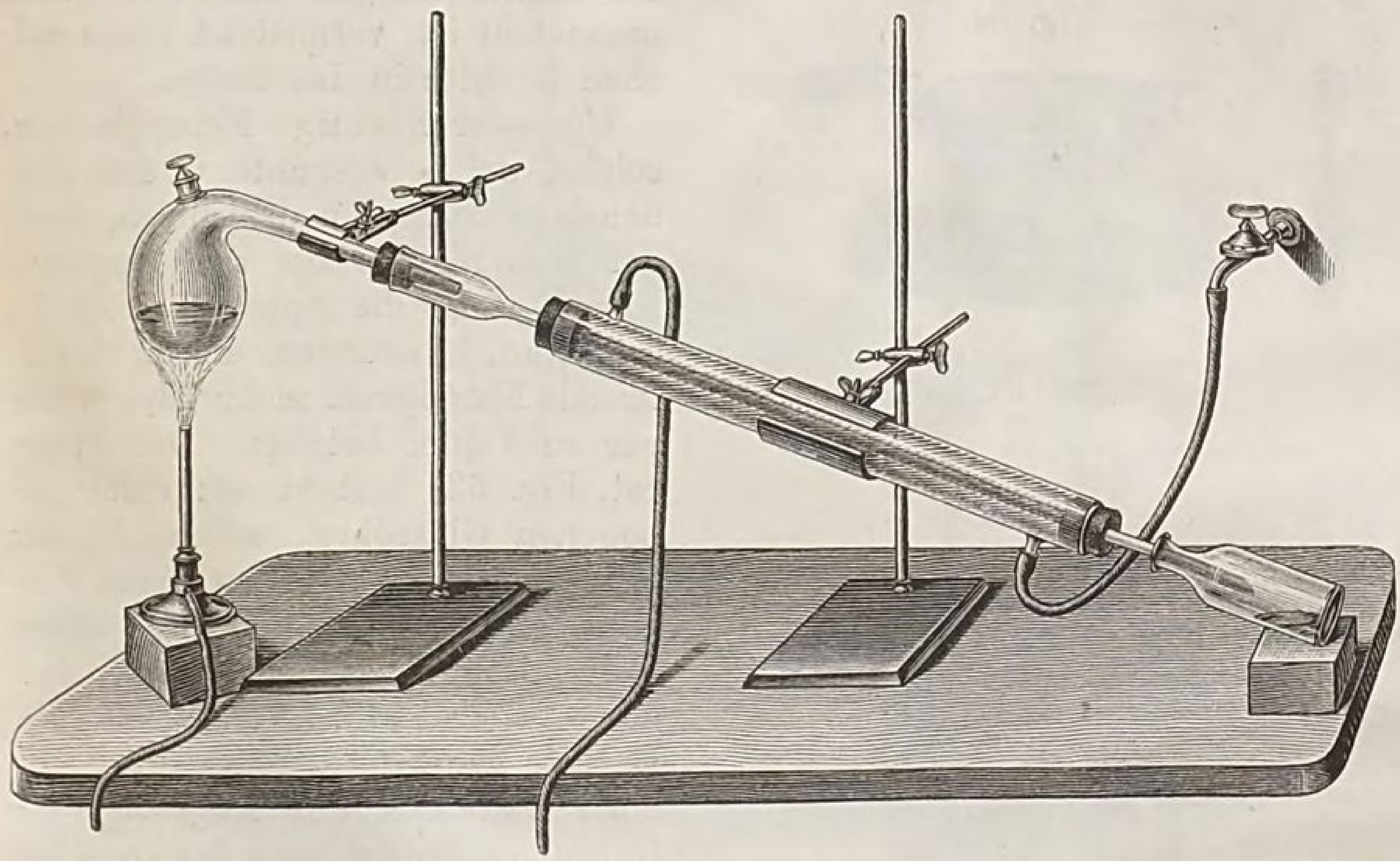
Diese Art der Destillation wird nur bei hochsiedenden Körpern, also bei solchen, welche schon durch verhältnissmässig schwache Abkühlung verdichtet werden, angewandt und auch dann hauptsächlich nur, wenn die Dämpfe durch ihre ätzende Beschaffenheit die Anwendung weiterer Verbindungsmittel, wie Kork oder Kautschuk, ausschliessen oder die condensirte Flüssigkeit leicht erstarren und dadurch andere Destillationsvorrichtungen verstopfen würde.

Am besten ist es immer, die Dämpfe, bevor sie in die Vorlage treten, zu verdichten. Es dient dazu der Liebig'sche Kühler, wie er in Fig. 61 und Fig. 62 abgebildet ist. Ein nicht zu dickwandiges Glasrohr geht wasserdicht durch ein weiteres Glas- oder Blechrohr, in welches unten kaltes Wasser einströmt, während das erwärmte Wasser oben abläuft. Wie die Retorte oder der Kolben, in welchem man den zu destillirenden Körper

erhitzt, mit diesem Kühler verbunden ist, geht aus der Zeichnung zur Genüge hervor.

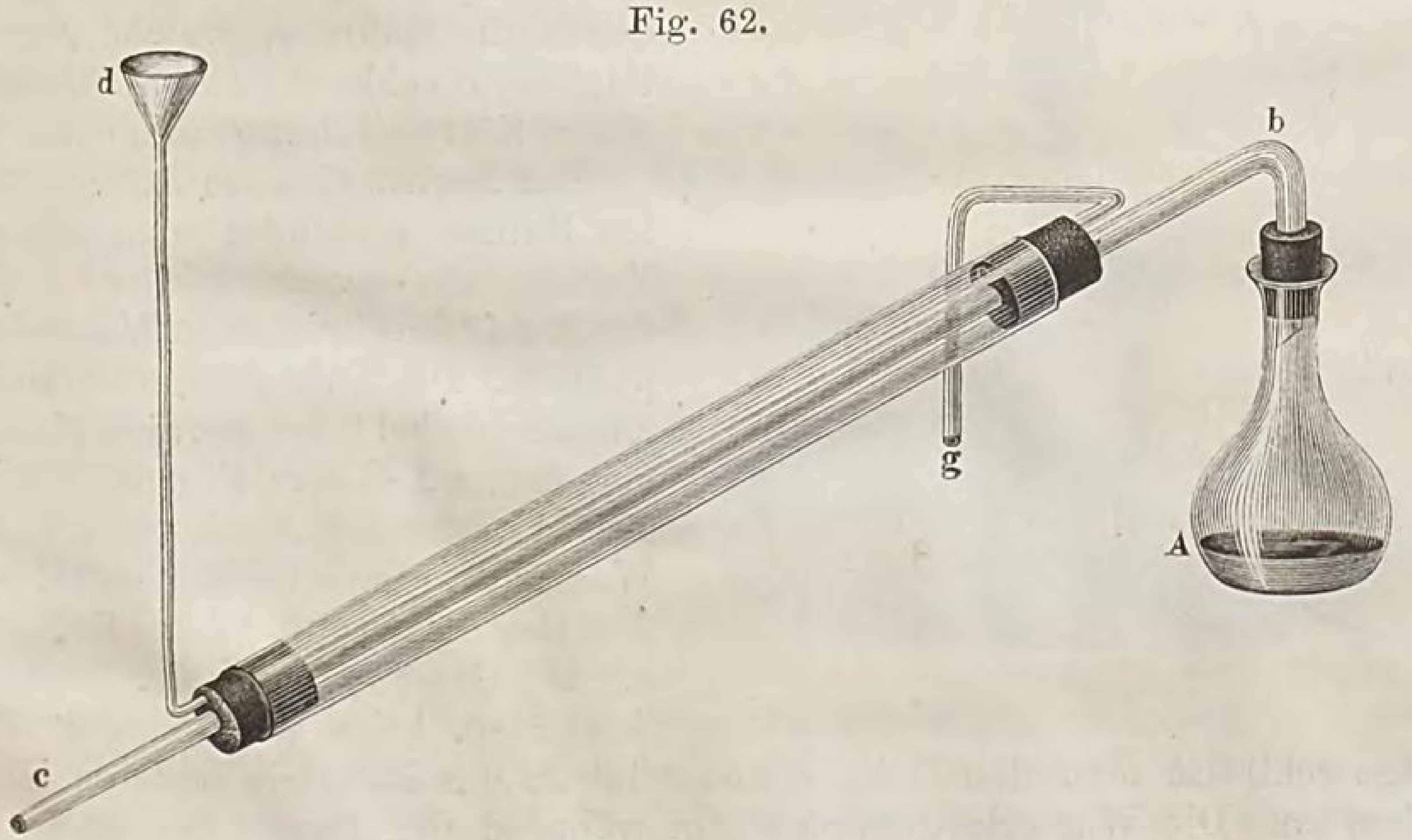
Das Erhitzen des Destillationsgefässes kann, wenn dasselbe einen runden Boden besitzt und in der zu destillirenden Flüssigkeit nicht viel

Fig. 61.



eines festen Körpers suspendirt ist oder sich während der Destillation abscheidet, direct mit der Flamme geschehen, in anderen Fällen setzt man

Fig. 62.



das Destillationsgefäss auf ein Drahtnetz oder ein Sandbad. Häufig kommt es vor, dass man die zu destillirende Flüssigkeit nur einer bestimmten Temperatur aussetzen will, in diesem Fall destillirt man aus dem Wasser- oder Oelbade, d. h. man erhitzt das betreffende Gefäss durch kochendes

Wasser oder heisses Oel. Um dabei die theilweise Condensation in den nicht erhitzten Theilen des Gefässes zu verhindern, umwickelt man dies, so weit es aus dem Bade herausragt, mit einem Tuche oder mit Watte. Sollte die zu destillirende Flüssigkeit heftig stossen, so bringt man Platinschnitzel in das Destillationsgefäss oder hängt noch zweckmässiger ein Stück Bimsstein, das mit Platindraht umwickelt ist, vermittelst eines solchen Drahtes in das Gefäss.

Fig. 63.



Fig. 64.



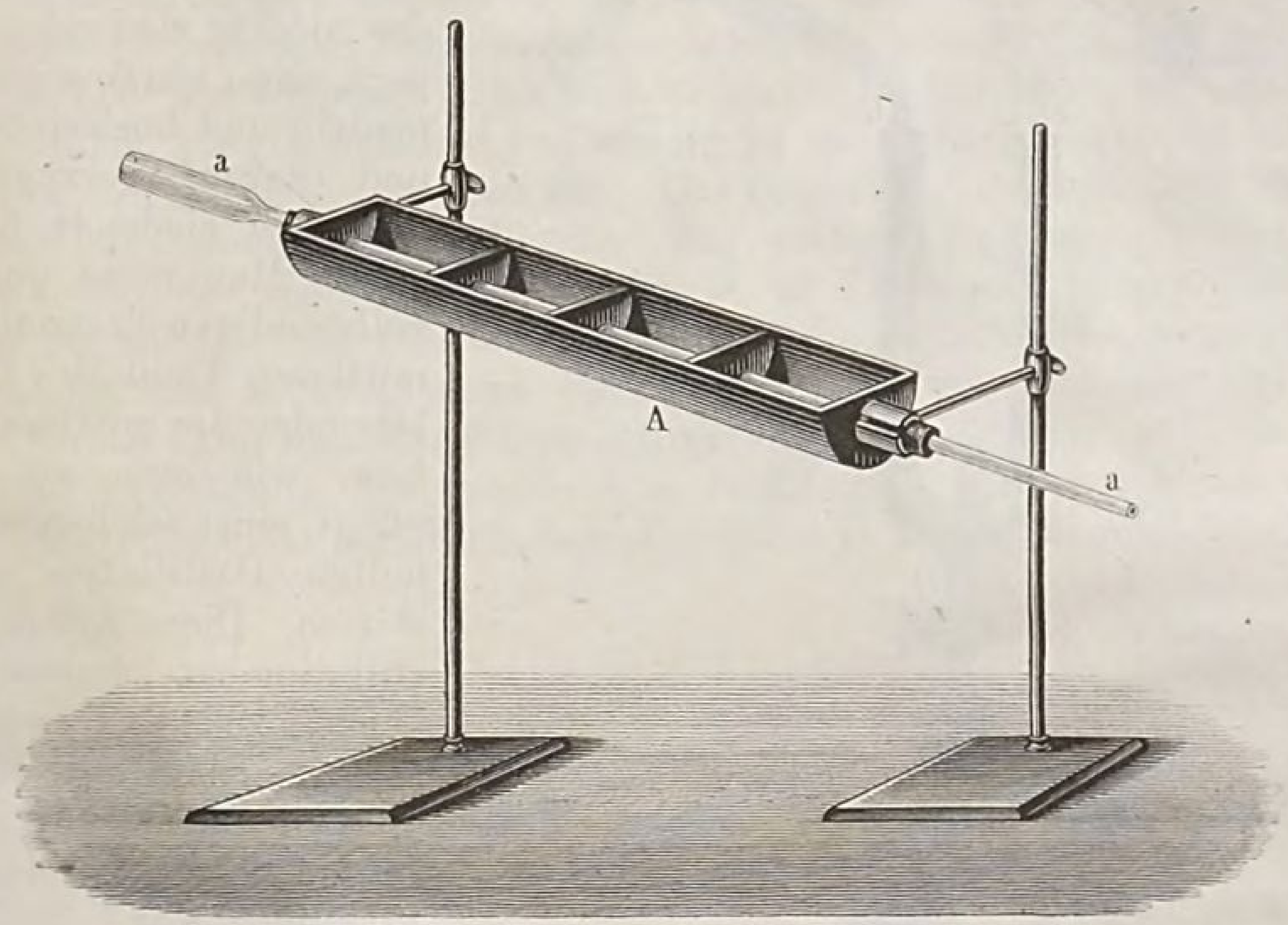
Um sehr flüchtige Flüssigkeiten, solche, welche erst unter 0^0 sich condensiren lassen, zu destilliren, wendet man als Vorlage den Apparat, Fig. 63, oder die Apparate, Fig. 64 u. 65, an, je nachdem die zu destillirende Flüssigkeit mehr oder weniger an Volum beträgt. Der Apparat, Fig. 63, besteht aus einer gebogenen Glasröhre, welche in der Mitte zu einer oder mehreren Kugeln aufgeblasen und mit einer Kältemischung umgeben ist. Bei dem Apparat, Fig. 64, werden die Dämpfe der Flüssigkeit in dem von einer Kältemischung umgebenen U-Rohre condensirt und das Destillat sammelt sich in dem Kölbchen *a* an. Fig. 65 stellt einen Eiskühler dar. Die Dämpfe der Flüssigkeit gehen durch die Röhre *a*, welche vermittelst des Blechkastens *A* mit Eis oder einer Kältemischung umgeben ist.

Zur Destillation im luftverdünnten Raume verbindet man mit der Vorlage am zweckmässigsten eine der S. *241* beschriebenen Wasserluftpumpen. Der Kühler mündet in den einen Schenkel *b* des mit zwei Hähnen versehenen U-Rohrs, Fig. 66 (S. *220*), dessen anderer Schenkel *c* mit der Wasserluftpumpe verbunden ist und das Destillat tropft in das Kölbchen *a*. Bei Unterbrechung der Destillation, resp. beim Wechsel der Vorlage schliesst man den Hahn *d* und setzt an das Rohr ein anderes Kölbchen an. Die Wasserluftpumpe bleibt während der Dauer der Operation in Thätigkeit. Einen etwas anderen, zu dem gleichen Zweck dienenden Apparat hat W. Thörner [1]) beschrieben. Bei demselben ist der Kühler statt

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1868.

mit einem U-Rohr mit einer dreifach tubulirten etwa 200 cbcm fassenden Vorlage verbunden. Durch den einen Tubulus wird das Kühlrohr luftdicht eingeführt, durch den zweiten die Vorlage mit der Luftpumpe verbunden und in den dritten eine conische, in der Mitte mit einem Dreiweghahn

Fig. 65.

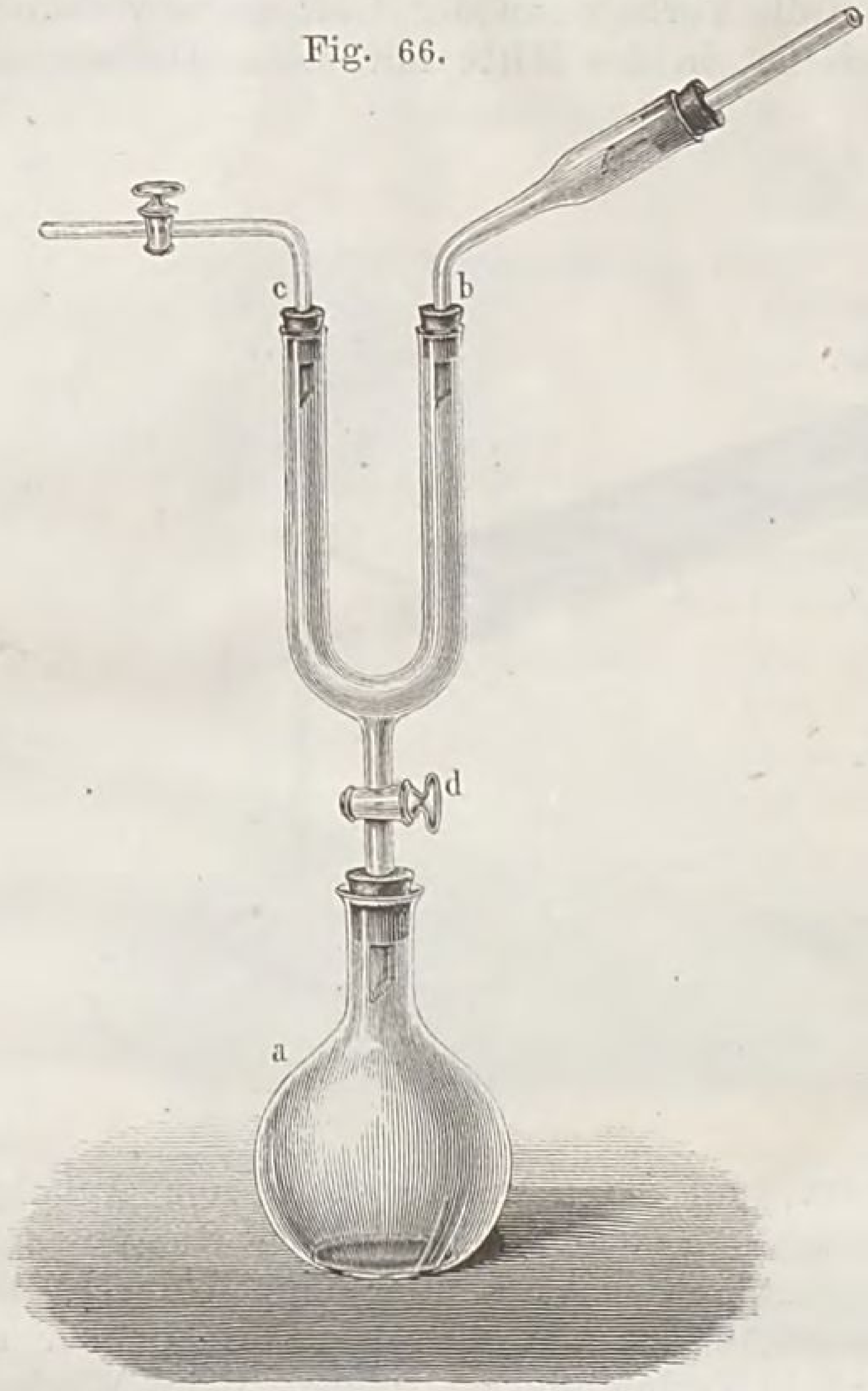


versehene Glasröhre eingesetzt, auf deren unteres Ende ein Auffangekölbchen durch einen gut schliessenden, durchbohrten Gummistopfen leicht und luftdicht aufgeschoben werden kann. Der doppelt durchbohrte Glashahn erlaubt das Auffangekölbchen nur mit der Vorlage oder nur mit der atmosphärischen Luft in Verbindung zu setzen. Beim Wechseln des Kölbchens entfernt man für einen Augenblick die Flamme unter dem Destillationskolben, bringt durch eine Viertelsumdrehung des Hahnes das Auffangekölbchen mit der atmosphärischen Luft auf gleichen Druck, ersetzt dasselbe durch ein neues und destillirt weiter.

Sehr häufig wird die Destillation zur Trennung zweier oder mehrerer Flüssigkeiten von verschiedenem Siedepunkte angewandt. Der einfachste Fall ist dabei der, dass man hauptsächlich den einen flüchtigsten Theil gewinnen, z. B. aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser, ersteren in concentrirterem Zustande abscheiden will. Man wendet dann einen dem in Fig. 67 (a. f. S.) abgebildeten ähnlichen Apparat an. Beim Erhitzen der in der Retorte *A* enthaltenen Flüssigkeit treten die sich bildenden Wasser- und Alkoholdämpfe in die aufsteigende lange Röhre *b*, in welcher hauptsächlich die leichter condensirbaren Wasserdämpfe sich verdichten und zurückfliessen, während die Alkoholdämpfe zum grossen Theil in den Kühler und von da in die Vorlage gelangen. Bei hinreichend langem Erhitzen wird so sämmtlicher Alkohol übergehen und zwar mit bedeutend weniger Wasser gemischt, als wenn man die Dämpfe unmittelbar aus der Retorte in den Kühler hätte treten lassen. Auf diese Weise ist aber nur eine ungefähre Trennung, keine völlige Reindarstellung des

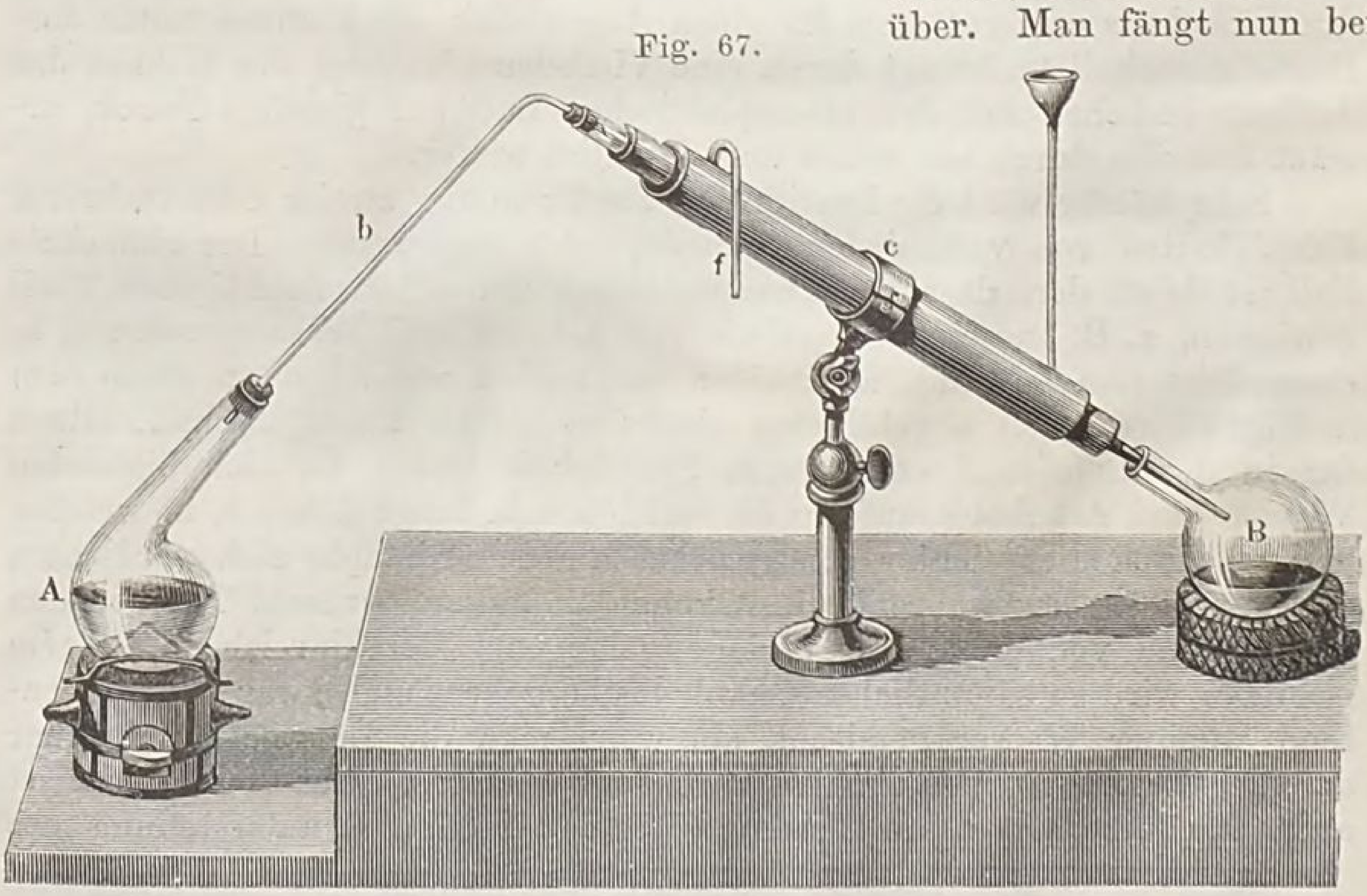
flüchtigsten Körpers möglich. Um diese zu erzielen, ist eine wiederholte Destillation mit eingesenktem Thermometer nöthig.

Fig. 66.



Bei der Destillation eines Gemisches zweier (mit einander mischbarer) Flüssigkeiten geht zuerst ein Theil des niedrig siedenden Körpers, dann ein Gemisch des niedrig und hoch siedenden und darauf vorzugsweise der hoch siedende Körper über. Man muss nun zur vollständigen Trennung den mittleren Theil des Destillats oder die mittlere Fraction, wie man zu sagen pflegt, einer solchen wiederholten Destillation unterwerfen. Diese Art der Destillation bezeichnet man als fractionirte Destillation. Ein Beispiel wird die Ausführung derselben verdeutlichen. Bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phosphorpentachlorid erhält man ein Gemisch von Thionylchlorür und Phosphoroxychlorid. Die erstere Verbindung geht bei 78°, die andere bei 110° über. Man fängt nun bei

Fig. 67.



der fractionirten Destillation, zuerst alles bis 90°, dann alles bis 100° und zuletzt alles bis 110° Uebergehende für sich, d. h. in verschiedenen Vorlagen, auf. Darauf unterwirft man die Mittelfraction, das von 90 bis 100° Siedende, der Destillation. Da aus diesem Theil des Destillats eine beträchtliche Menge höher siedenden Phosphoroxychlorids entfernt ist, so beginnt derselbe weit unter 100° zu sieden, man fängt deshalb wieder in den vorhergehenden Vorlagen alles unter 90°, von 90 bis 100 und von 100 bis 110° Siedende auf. Die Mittelfraction, 90 bis 100°, wird dann so oft destillirt, bis sie sich fast vollständig in die Destillate von 78 bis 90° und von 100 bis 110° gespalten hat. Das Destillat von 78 bis 90° besteht nun aus fast reinem Thionylchlorür. Zur völligen Reinigung trennt man dasselbe auf die eben angegebene Weise in Fractionen von 78 bis 85, 85 bis 90, 90 bis 100, 100 bis 110, zerlegt die Mittelfractionen möglichst vollständig und sammelt dann alles von 78 bis 80° Siedende. In ähnlicher Weise kann man das Phosphoroxychlorid reinigen.

Zur Ausführung der fractionirten Destillation kleinerer Mengen von Flüssigkeiten wendet man Kölbchen an, wie sie in Fig. 68 abgebildet sind[1]). In *a* wird das Thermometer mittelst eines Korkstopfens oder eines Kautschukringes eingesetzt und zwar so, dass sich das Quecksilbergefäss des Thermometers etwas unterhalb des Rohres *b* befindet, ohne jedoch in die Flüssigkeit einzutauchen. Das Kölbchen ist mit einem Liebig'schen Kühler oder bei hoch siedenden Flüssigkeiten mit einem einfachen Glas-

Fig. 69.

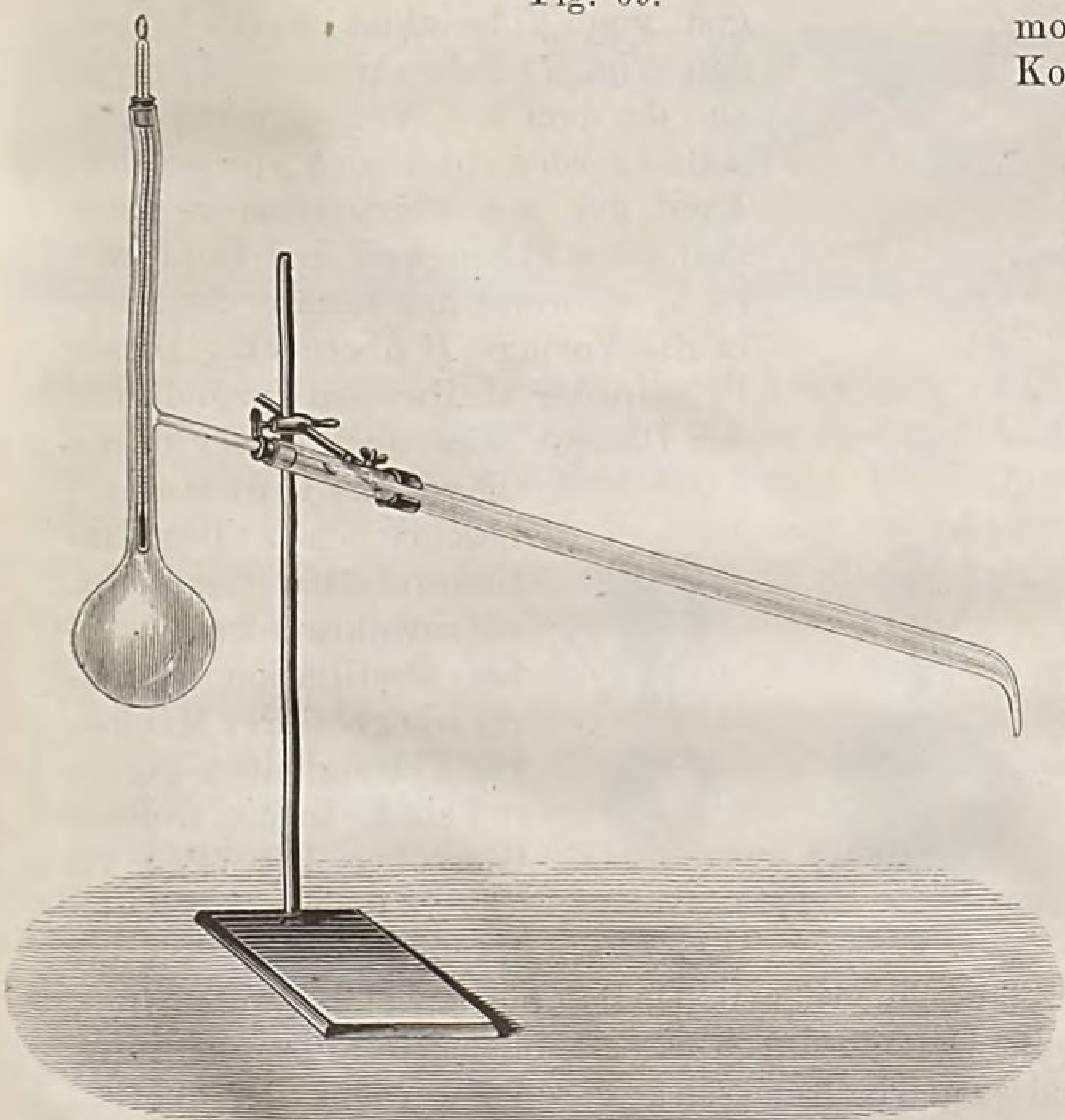
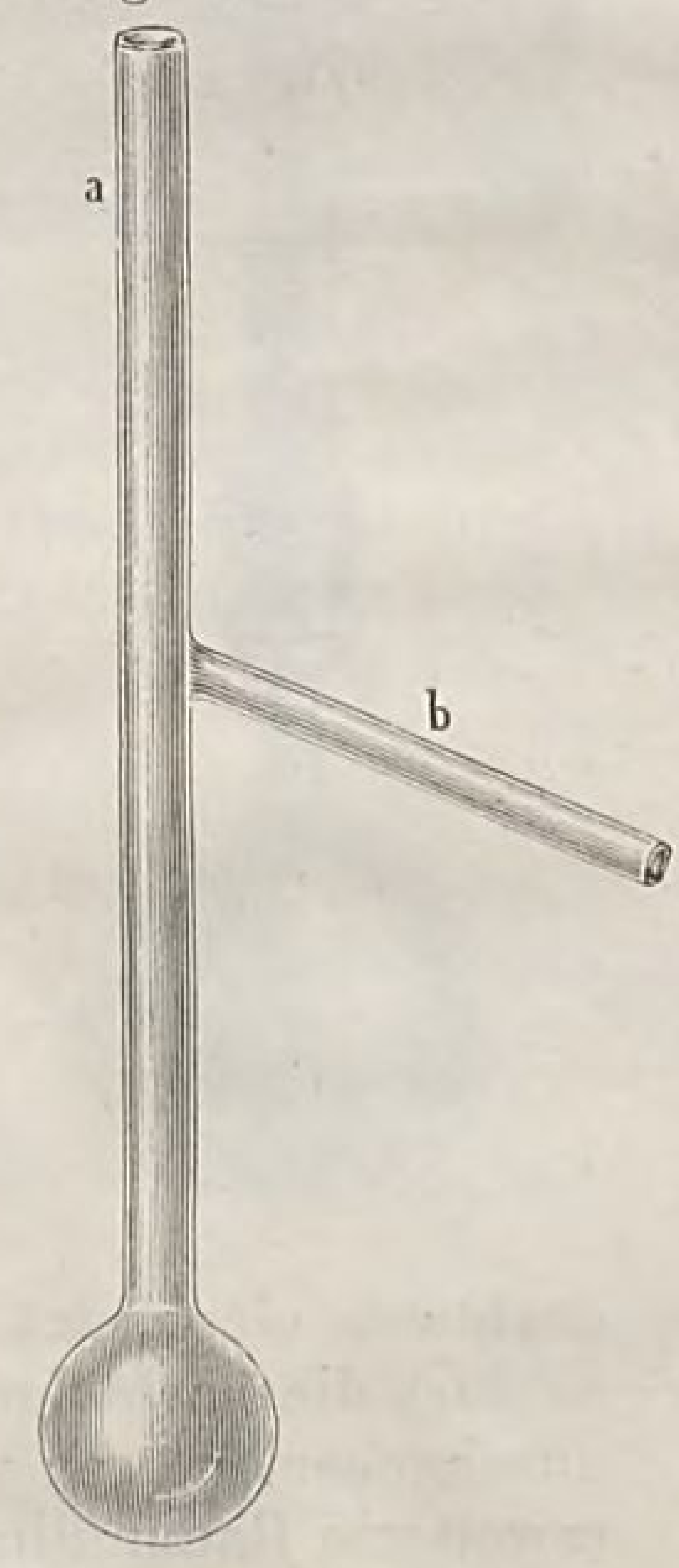


Fig. 68.



1) Diese und die nachfolgenden Kölbchen können von H. Mahlmann in Göttingen (Universitätslaboratorium) bezogen werden.

rohr, wie dies Fig. 69 zeigt, verbunden. Je nachdem man hoch oder niedrig siedende Flüssigkeiten zu fractioniren hat, wendet man Kölbchen an, bei denen sich das Rohr *b* näher oder entfernter von der unteren Kugel befindet. Noch zweckmässiger als diese Kölbchen sind die Fig. 70 abgebildeten. Eine ganze Reihe verschieden grosser Kölbchen hat oben eine gleich weite Oeffnung, so dass sie alle vermittelst desselben Korkes mit Rohr *A* verbunden werden können, welch letzteres Thermometer und Ableitungsrohr für die Dämpfe enthält. Da die Mittelfractionen immer mehr abnehmen, so hat man auch immer kleinere Gefässe anzuwenden, was, wie man sieht, mit den Kölbchen dieser Art leicht auszuführen ist.

Fig. 70.

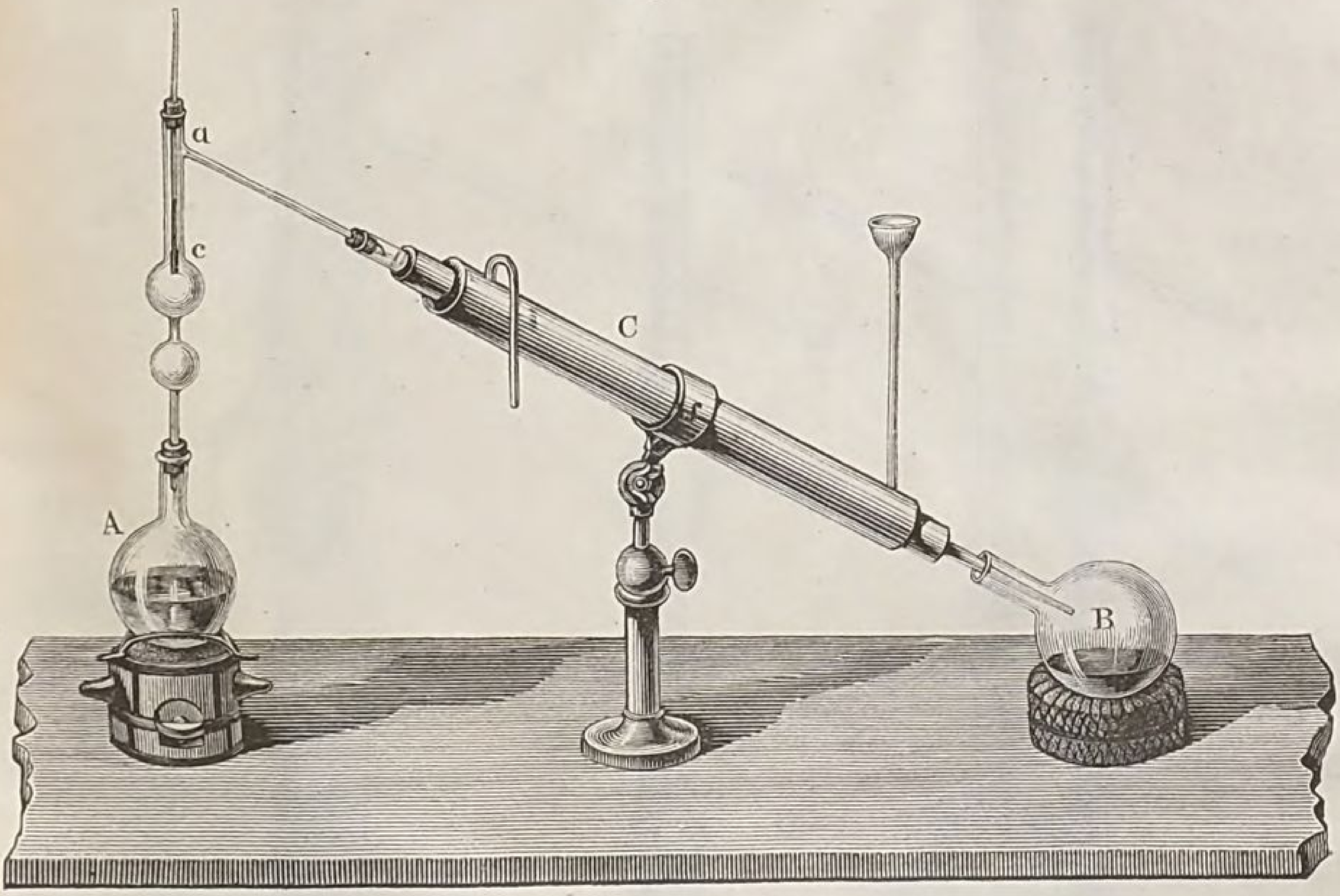


Zur Destillation grösserer Mengen von Flüssigkeit wendet man den Fig. 71 abgebildeten Apparat an. In dem mit Kugeln versehenen Aufsatz verdichtet sich ein grosser Theil der mit übergerissenen hoch siedenden Flüssigkeit und tropft zurück, während das leichter Siedende in die Vorlage *B* übergeht. Dieses Princip der theilweisen Verdichtung der Dämpfe wird noch besser durch die von E. Linnemann[1]) beschriebenen Destillationsaufsätze erreicht, die sowohl zur fractionirten Destillation kleinerer wie grösserer Mengen von Flüssigkeiten geeignet sind. In die weitere Glasröhre, Fig. 72 u. 73 (S. *224*), sind eine Reihe Näpfchen von Platindrahtnetz eingesetzt, welche einen Theil der Dämpfe auf sich condensiren, so dass die nachfolgenden Dämpfe durch diese condensirte Flüssigkeit hindurchgehen müssen und so gewissermassen gewaschen werden. Der oberste erweiterte Raum dient zur Aufnahme der Thermometerkugel. Die Näpfchen formt man sich leicht aus quadratischen Stücken Platindrahtnetz durch Einpressen in eine aus Buchsbaumholz gefertigte Form mittelst Stempels, wobei sie leicht die Form Fig. 72 *b* bekommen und in ihrem Kaliber der Aufsatzröhre entsprechen. Zur Destillation von Substanzen, deren Siedepunkt bis zu 150⁰ liegt, wendet man acht Näpfchen, bei Substanzen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 160, 295.

vom Siedepunkt 180⁰ sechs Näpfchen und bei höher siedenden fünf Näpfchen an. Das Reinigen dieser Apparate geschieht rasch und leicht, ohne

Fig. 71.



Entfernung der Platinnäpfchen, durch Auswaschen mit Alkohol, mit Aether, durch hinreichendes Erhitzen des Apparates und Ausblasen desselben mit dem Gebläse bis zum völligen Trocknen. Diese Operation muss ziemlich häufig ausgeführt werden, z. B. wenn eine niedrigere Fraction nach einer höheren fractionirt werden soll und in den Maschen noch von der hoch siedenden Flüssigkeit vorhanden ist.

Die Verhältnisse bei diesem Apparat sind so gewählt, dass sich in den Näpfchen und Kugeln des Aufsatzes während des Siedens mehr Flüssigkeit verdichtet, als durch die Maschen des Metallnetzes ins Siedegefäss zurückfliessen kann. Es ist daher eine zeitweise Unterbrechung des Siedens durch momentane Wegnahme der Flamme während der Destillation häufig erforderlich. Um dies zu vermeiden, kann man den allerdings leicht zerbrechlichen Apparat, Fig. 74 (a. f. S.) oder Fig. 75 (S. *225*), anwenden[1]), bei welchem die in den Kugeln condensirte Flüssigkeit durch die Seitenröhrchen stetig in den Siedekolben zurückfliesst. Die etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ mm weite Mündung des Capillarröhrchens *a*, Fig. 75, verhindert das Aufsteigen der Dämpfe durch dieses Rohr.

Statt der Platindrahtnäpfchen bringen Le Bel und Henninger[2]) in dem Kugelrohr, Fig. 72, unter jeder Kugel mittelst eines gerollten Drahtnetzstreifens ein kleines Röhrchen an, welches etwas in die obere Kugel hineinreicht und nach unten bis in den unteren Theil der nächsten

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1084 (Le Bel und Henninger) u. Ann. Chem. Pharm. **160**, 195 (Glinsky). — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1084.

unteren Kugel geht. Das in der untersten Kugel enthaltene Röhrchen muss in die Flüssigkeit des Siedegefässes eintauchen.

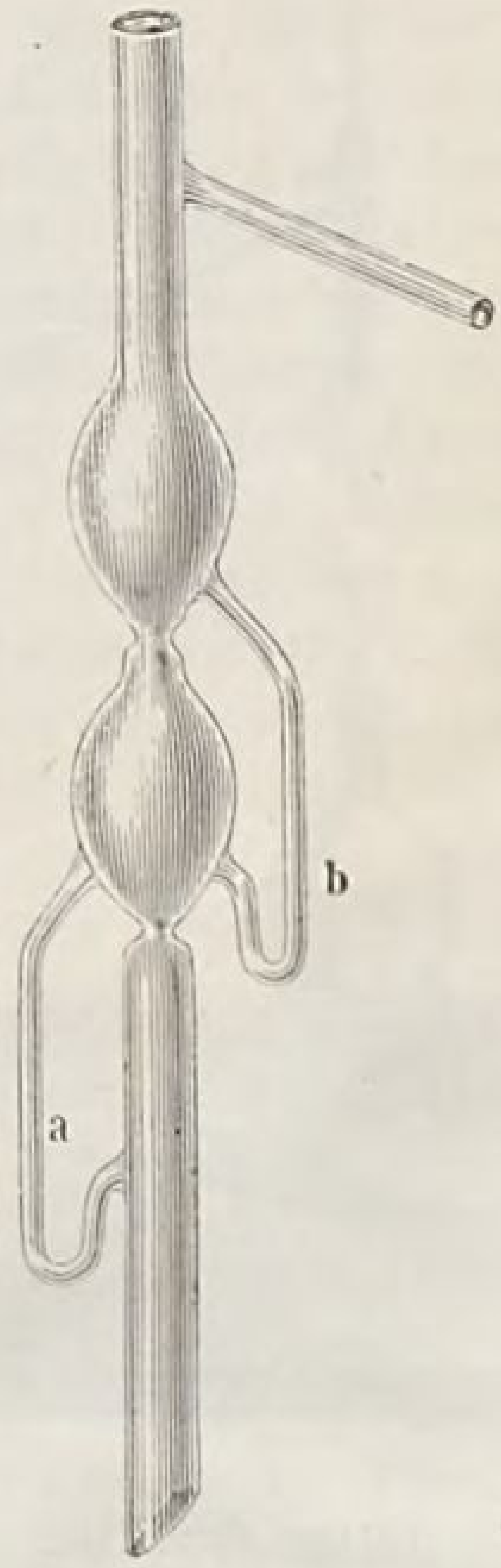
Fig. 72.



Fig. 73.



Fig. 74.





Häufig kommt es vor, dass die zu destillirende Flüssigkeit beim Erhitzen in dem mit Luft gefüllten Kölbchen sich verändert. In diesem Falle muss die Destillation in einem Strome trockener Kohlensäure oder trockenen Wasserstoffgases vorgenommen werden. Man bedient sich dann kleiner Kölbchen, wie sie Fig. 76 zeigt, oder man wendet zu den Seite *222* abgebildeten Kölbchen Destillationsaufsätze von der Form Fig. 77 an, welche etwas höher als die Abzugsröhre für das Destillat ein Röhrchen zur Einführung des Gasstromes besitzen. Das Gas wird aus einem continuirlich wirkenden Apparate (Seite 101, Fig. 56 und S. 102, Fig. 57) entwickelt und vorher vermittelst Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet.

Destillirt man ein Gemisch nicht mit einander mischbarer Flüssigkeiten, so gehen nicht vorzugsweise die Dämpfe der flüchtigeren, sondern oft vorwaltend der höher siedenden Flüssigkeit über. Aus diesem Grunde lassen sich z. B. ätherische Oele, Terpentinöl, ja auch feste Körper, wie Benzoesäure, mit den Wasserdämpfen destilliren. Die relative Menge

der übergehenden Flüssigkeiten ist abhängig von dem Verhältniss beider im Siedegefässe, von der Dampfdichte und von der latenten Wärme des Dampfes.

Fig. 75.

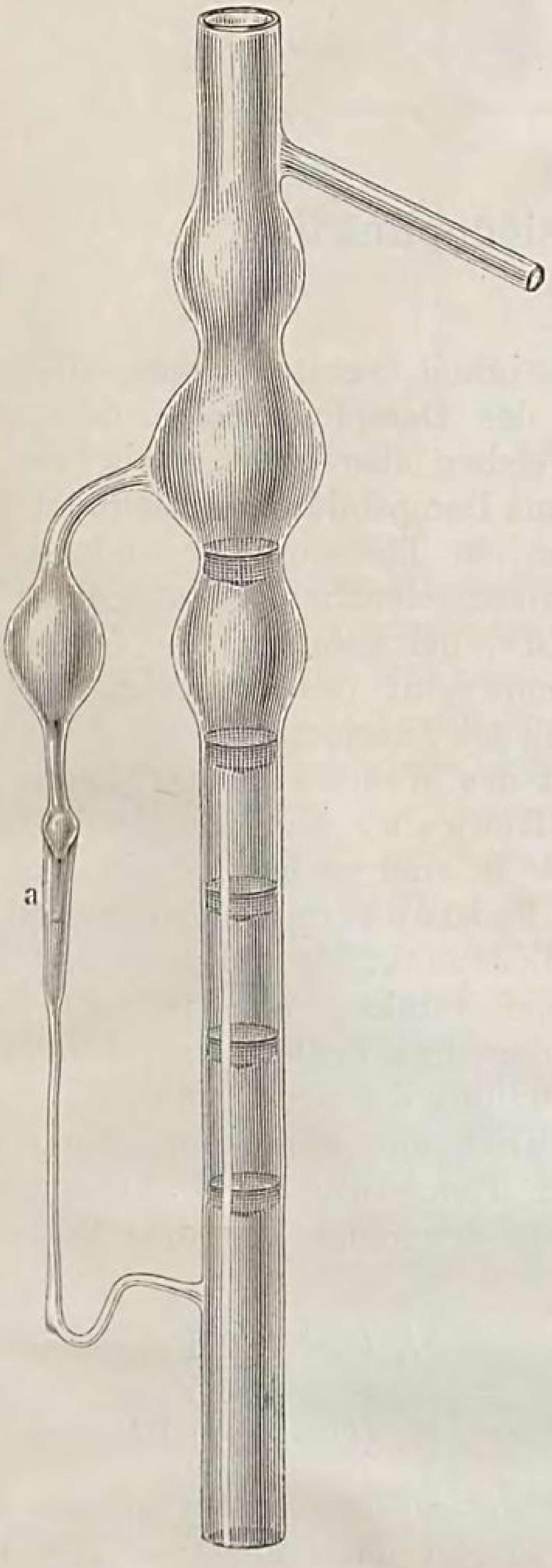


Fig. 76.

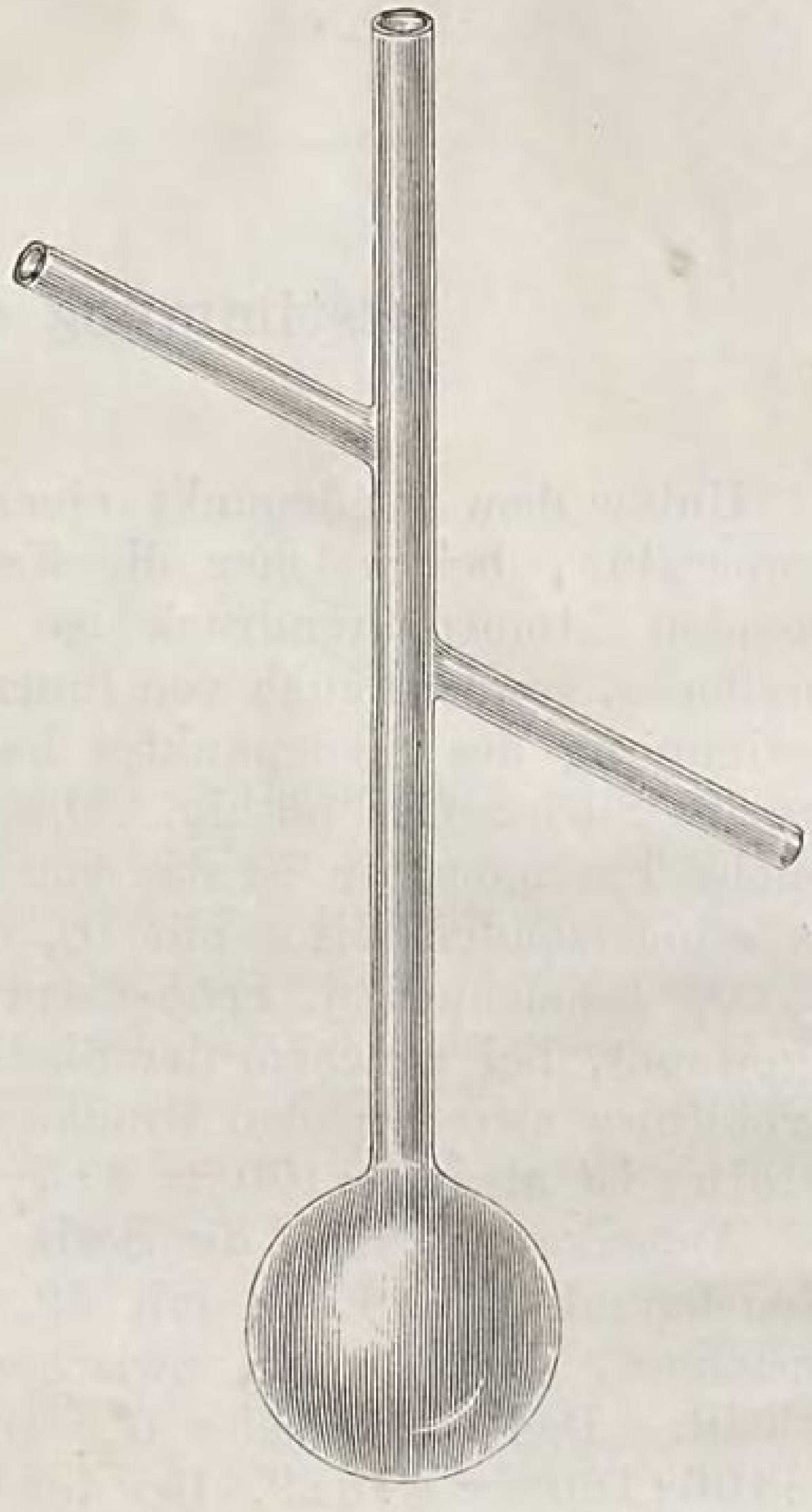
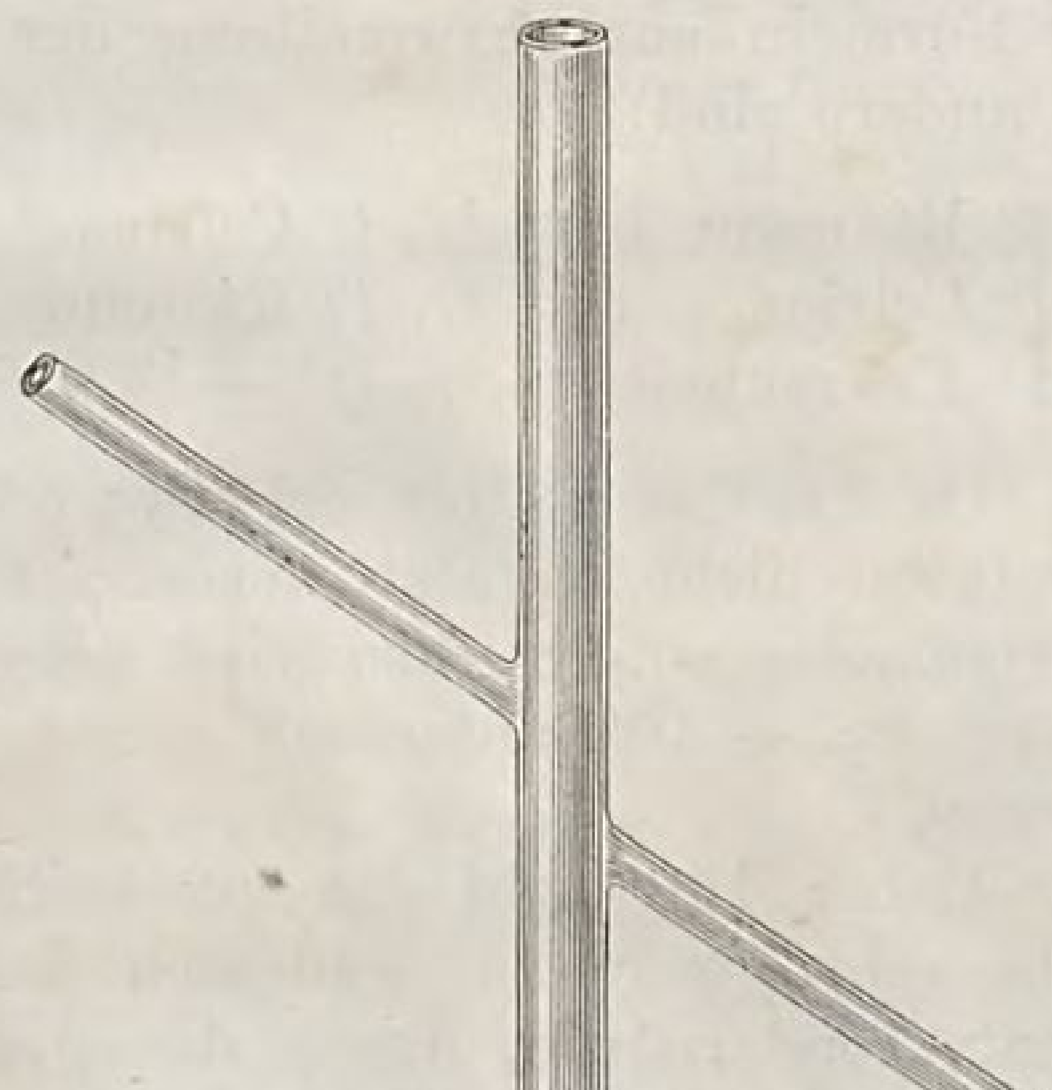


Fig. 77.



Wenn die Dämpfe des erhitzten Körpers sich nicht in flüssiger, sondern in fester Form verdichten, so nennt man das Verflüchtigen und Wiederverdichten des Körpers nicht Destillation, sondern Sublimation. Diese Operation wird bei anorganischen Substanzen meistens in einer Retorte oder in einem Kolben, der mit einem aufgesetzten geraden Glasrohr versehen ist, oder auch in von Strecke zu Strecke verengten Glasröhren ausgeführt. Da die Methoden

jedoch für die verschiedenen Körper, wie Salmiak, Calomel, Arsentrioxyd, Quecksilberchlorid, Selentetrachlorid u. s. w. verschiedene sind, so sollen sie bei der Einzelbeschreibung jener Substanzen angegeben werden.

Bestimmung des Siedepunktes.

Unter dem Siedepunkt einer Flüssigkeit versteht man diejenige Temperatur, bei welcher die Tension des Dampfes gleich dem herrschenden Atmosphärendruck ist, bei welcher also nicht allein von der Oberfläche, sondern auch von Innen heraus Dampfbildung stattfindet. Zur Bestimmung des Siedepunktes hat man ein Thermometer und ein geeignetes Siedegefäss nöthig. Das bei wissenschaftlichen Untersuchungen übliche Thermometer ist das von Celsius, bei welchem die Temperatur des schmelzenden Eises mit 0^0, die Temperatur des siedenden Wassers mit 100^0 bezeichnet ist. Früher wurde auch das Thermometer von Réaumur angewandt, bei welchem der Siedepunkt des Wassers bei 80^0 liegt. Das Verhältniss zwischen den Graden nach Réaumur und den Graden nach Celsius ist also $80:100 = 4:5$; also 4^0 R. sind $= 5^0$ C. — In England und Amerika hat man die Scala nach Fahrenheit; bei dieser ist der Schmelzpunkt des Eises mit 32, der Siedepunkt des Wassers mit 212^0 bezeichnet, der Abstand zwischen beiden Punkten also in 180 Theile getheilt. Das Verhältniss der Grade der drei Scalen zu einander ist $80:100:180 = 4:5:9$. Bei der Verwandlung der Grade nach Réaumur oder Celsius in Grade nach Fahrenheit und umgekehrt muss man berücksichtigen, dass 0^0 R. und 0^0 C. der Temperatur 32^0 F. entsprechen. Die Formeln zur Verwandlung der Grade der einen der drei Scalen in die andere sind:

t^0 Réaumur $= {}^5/_4\, t^0$ Celsius $= {}^9/_4\, t^0 + 32$ Fahrenheit
t^0 Celsius $= {}^4/_5\, t^0$ Réaumur $= {}^9/_5\, t^0 + 32$ Fahrenheit
t^0 Fahrenheit $= {}^5/_9\, (t^0 - 32)$ Celsius $= {}^4/_9\, (t^0 - 32)$ Réaumur.

Da das Quecksilber bei etwa 360^0 siedet, so kann es für höhere Temperaturen nicht benutzt werden; man wendet dann meistens ein Luftthermometer an. Ebenso wird wegen des Erstarrungspunktes des Quecksilbers $= -40^0$ unterhalb dieser Temperatur ein Alkoholthermometer benutzt.

Ueber 150^0 gibt das Quecksilberthermometer die Temperatur nicht mehr sehr genau an, weil sich das Quecksilber nicht gleichmässig ausdehnt, sondern die, durch dasselbe Quantum Wärme verursachte Ausdehnung in höheren Temperaturen grösser ist als in niederen Temperaturen. Man muss deshalb bei sehr genauen Bestimmungen die Grade des Quecksilberthermometers corrigiren, in Grade des Luftthermometers verwandeln, welches die Temperatur richtig angibt, weil die Luft sich gleichmässig bei allen Temperaturen ausdehnt. Es kann dazu folgende Tabelle benutzt werden:

Quecksilber-thermometer	Luftthermometer	
	nach Dulong und Petit	nach Magnus
150	148·70	148·74
200	197·05	197·49
250	244·17	245·39
300	291·77	294·51
330	—	320·92
360	350·00	—

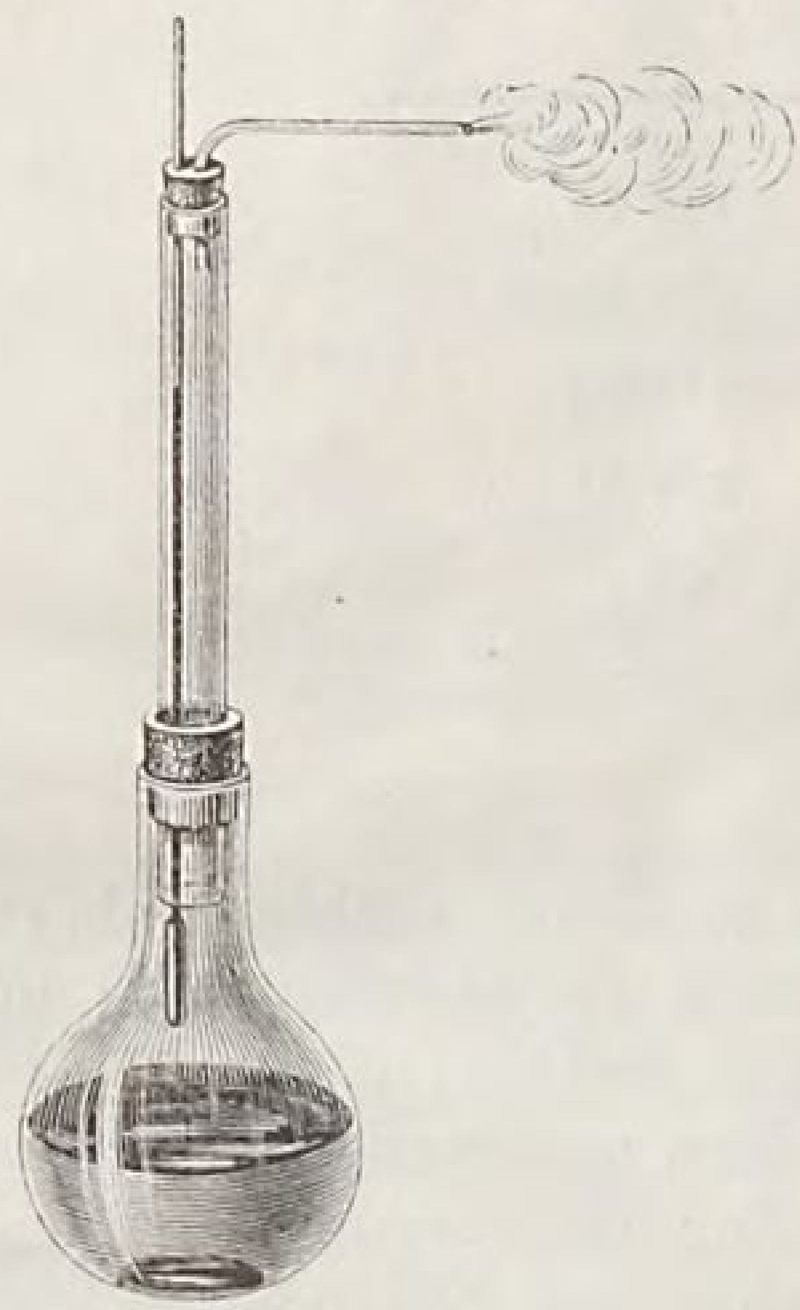
Bei allen Siedepunktsbestimmungen ist es zunächst nöthig, sich von der Richtigkeit des anzuwendenden Thermometers zu überzeugen [1]) und dasselbe eventuell zu corrigiren. Diese Prüfung zerfällt in die Bestimmung der Fundamentalpunkte, d. h. des Eispunktes und Siedepunktes und in die Calibrirung des Thermometerrohres. Zur Bestimmung des Eispunktes bringt man das Thermometer in zerstossenes Eis oder Schnee, welche im Schmelzen begriffen sind, am besten in einem Zimmer, dessen Temperatur nur wenig über der des Eispunktes liegt. Dabei muss das Thermometer bis nahe an dem Punkt, auf welchen das Quecksilber sich in dieser Temperatur zusammenzieht, in Eis oder Schnee eingetaucht sein, und das aus diesen sich bildende Wasser ablaufen können, da sonst das Thermometergefäss von Wasser umgeben sein kann, das eine etwas höhere Temperatur als das schmelzende Eis hat. Bei der Anwendung von Schnee soll man warten, bis dieser anfängt durchscheinend zu werden, und jedenfalls die Bestimmung beendigt haben, wenn der Schnee ganz mit Wasser durchzogen ist. Es wird dann das Ende der Quecksilbersäule nach einiger Zeit ruhig an einer Stelle verharren. Fällt diese mit dem Nullpunkt des Thermometers zusammen, so war das Thermometer richtig; fällt sie nicht damit zusammen, so liest man genau die Gradzahl, bei welcher das Quecksilber steht, ab. Es ist dabei hervorzuheben, dass der Nullpunkt nach einiger Zeit sich ändern kann; derselbe muss also von Zeit zu Zeit aufs Neue bestimmt werden.

Zur Controlirung des Siedepunktes wird das Thermometer nicht unmittelbar in siedendes Wasser getaucht, sondern nur dem sich entwickelnden Dampfe ausgesetzt, da die Temperatur des Wassers von der Natur des Siedegefässes beeinflusst wird. Als Siedegefäss benutzt man eine Vorrichtung, wie sie in Fig. 78 (a. f. S.) abgebildet ist. Es ist bei derselben das Thermometer, so hoch in ihm das Quecksilber steigt, den aus dem destillirten Wasser entwickelten siedend heissen Dämpfen ausgesetzt. Das Ende der Quecksilbersäule des Thermometers muss den Siedepunkt des Wassers anzeigen, welcher dem herrschenden Atmosphärendrucke entspricht. Es kann dazu die auf S. 169 angegebene Tabelle benutzt werden.

[1]) Leider wird dies von manchem Chemiker unterlassen.

Zur Calibrirung des Thermometerrohres hat man ein Stück des Quecksilberfadens von dem übrigen Quecksilber abzutrennen. Dies geschieht dadurch, dass man die Röhre an einer bestimmten Stelle vorsichtig erhitzt, worauf durch Neigen und etwas Aufstossen der Röhre, der Faden sich an der erwärmten Stelle trennt. Um also einen Faden von bestimmter Länge abzutrennen, wird man die hierzu geeignete Stelle der Röhre erhitzen, etwa auch die Thermometerkugel erwärmen oder abkühlen, um die gewünschte Quecksilbersäule über die zu erhitzende Stelle hinauszuführen. Am einfachsten trennt man einen Faden ab, welcher nahezu 20° lang ist, stellt diesen mit dem einen Ende der Reihe nach auf 0°, 20°, 40°, 60°, 80°, 100° ein, und beobachtet jedesmal die Unterschiede E, E', E'', E''' und E'''', welche zwischen dem anderen Ende und 20°, 40°, 60° etc. liegen. Die Länge des Fadens in Gradwerth ist dann $x = 20 + \frac{1}{5}(E + E' + E'' + E''' + E'''')$ und die Gradwerthe von 0° bis 20° $= x - E$, von 20° bis 40° $= x - E'$ u. s. w. Nimmt man hierzu noch einen Faden von nahezu 15° Länge und fängt mit diesem bei 0° in gleicher Weise an, so erhält man die Gradwerthe für 15°, 30°, 45° und kann, weil man daraus die Länge des Fadens kennt, in richtigen Graden nun auch den Gradwerth von 5 zu 5° Graden bestimmen, was für die meisten Bestimungen genügt.

Fig. 78.



Zur Ausführung der Siedepunktsbestimmung benutzt man als Siedegefäss häufig eines der S. 221 u. 222 abgebildeten Kölbchen, in welches ein Thermometer so eingesetzt ist, dass das Quecksilbergefäss sich unterhalb des Abzugsrohrs für die Dämpfe befindet, aber noch genügend weit von der siedenden Flüssigkeit entfernt ist, um von dieser nicht berührt zu werden. Die bei der Destillation von dem Thermometer angezeigte Temperatur ist aber noch nicht der wahre Siedepunkt, weil nur ein Theil der Quecksilbersäule des Thermometers den Dämpfen der siedenden Flüssigkeit ausgesetzt ist. Am zweckmässigsten ist es immer, diesen Fehler dadurch zu vermeiden, dass man sehr langhalsige Kölbchen anwendet, wie sie Fig. 79 zeigt, bei denen das Abzugsrohr für die Dämpfe höher liegt als die Quecksilbersäule des Thermometers bei dem vorher ungefähr bestimmten Siedepunkt[1]). Für sehr hoch siedende Körper wendet man dabei Thermometer an, deren Theilung erst beim Siedepunkt des Naphtalins, d. h. bei 218°, liegt (Thermometer nach Zinke).

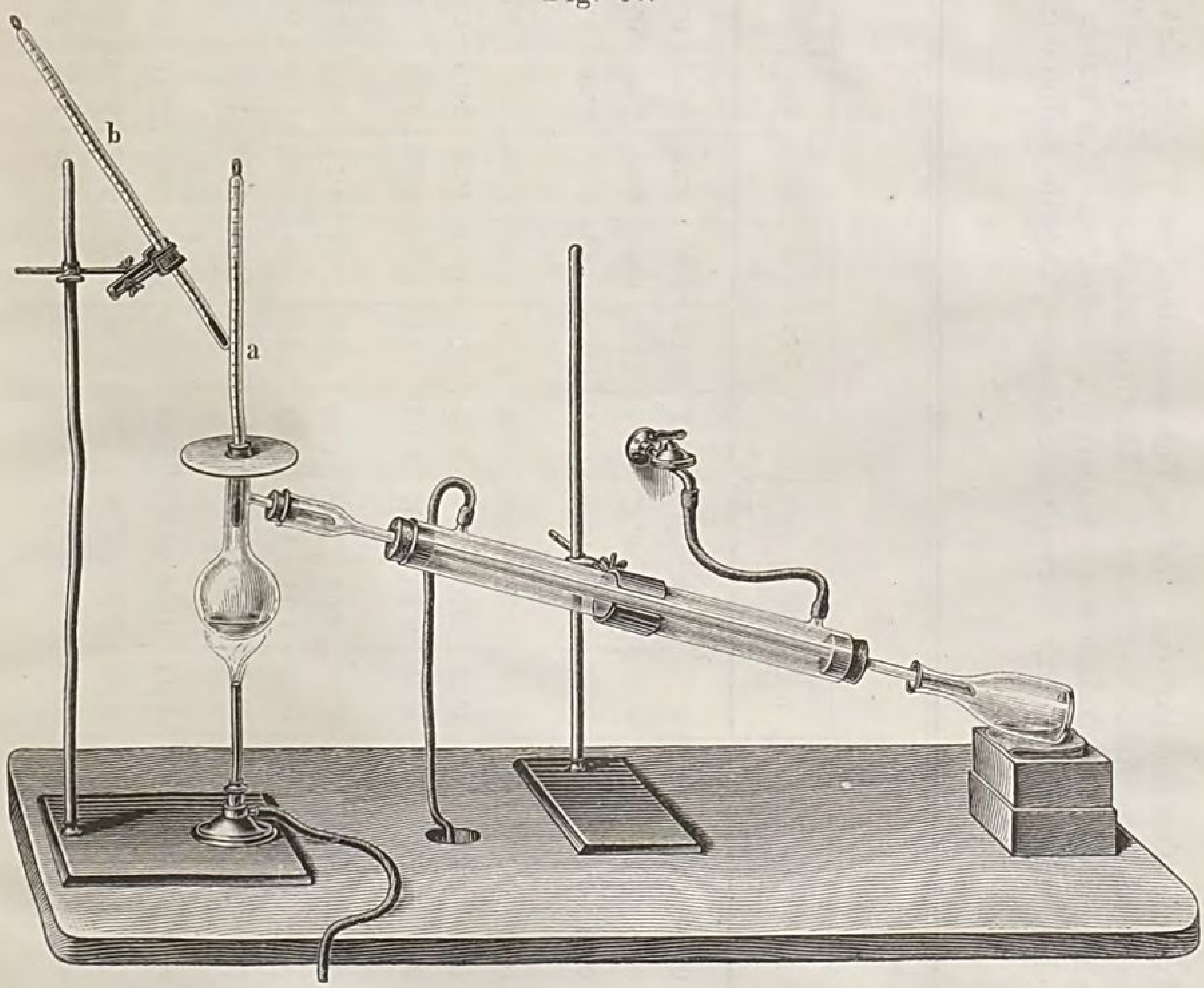
Fig. 79.



[1]) Noch zweckmässiger ist es, wenn der Hals des Kolbens von einem weiteren Glasmantel umgeben ist, um die Abkühlung der Dämpfe zu verhindern (vgl. den von Berthelot beschriebenen Apparat, Ann. chim. phys. [5] 12, 562).

Ist nicht so viel der zu untersuchenden Flüssigkeit vorhanden, dass sich diese Methode ausführen lässt, so kann man eine von Kopp[1]) und von Regnault[2]) angegebene Correction für die niedrigere Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens anbringen. Zur Ausführung der Siedepunktsbestimmung verfährt man dann folgendermaassen. Die Flüssigkeit wird in eines der früher beschriebenen Destillationskölbchen gebracht, welches mit einem Thermometer versehen und mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist. An das Thermometer *a*, Fig. 80, ist mittelst eines

Fig. 80.



Stativs ein zweites verschiebbares Thermometer *b* dicht angelegt und zwar so, dass das Quecksilbergefäss dieses Thermometers sich in der Mitte von der beim Sieden ausserhalb des Destillationsgefässes befindlichen Quecksilbersäule des Thermometers *a* befindet. Diese Quecksilbersäule wird von der Mitte des Korkes, durch welchen das Thermometer *a* hindurchgeht, gerechnet. Um das Thermometer *b* vor der strahlenden Wärme der Flamme zu schützen, befindet sich über dem Destillationsgefässe ein Blatt von starkem Papier, das vermittelst einer Durchbohrung über das Thermometer geschoben ist. Man beobachtet nun die Temperatur des Thermometers *a*, diejenige von *b* und die Länge des heraus-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **94**, 262. — [2]) Mémoires de l'Acad. des sciences de l'Institut de France, **21**, 225.

ragenden Quecksilberfadens von a. Ist die Temperatur des ersten Thermometers $= T^0$, die des zweiten $= t^0$ und die Länge des Quecksilberfadens $= N$, so wird dem direct beobachteten Thermometerstande $N(T - t)$ 0·000154 hinzuaddirt, wobei 0·000154 die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glas für 1^0 bedeutet. Der wahre Siedepunkt T_1 ist also: $T_1 = T + N(T - t)$ 0·000154. Auch kann man sich zur Correction folgender Tabelle bedienen:

$T - t$	N																			
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
10	0·02	0·03	0·05	0·06	0·08	0·09	0·11	0·12	0·14	0·15	0·17	0·18	0·20	0·22	0·23	0·25	0·26	0·28	0·29	0·31
20	0·03	0·06	0·09	0·12	0·15	0·18	0·22	0·25	0·28	0·31	0·34	0·37	0·40	0·43	0·46	0·49	0·52	0·56	0·59	0·62
30	0·05	0·09	0·14	0·18	0·23	0·28	0·33	0·37	0·42	0·46	0·51	0·55	0·60	0·65	0·70	0·79	0·79	0·83	0·88	0·92
40	0·06	0·12	0·18	0·25	0·31	0·37	0·43	0·50	0·56	0·62	0·68	0·74	0·80	0·86	0·92	0·99	1·05	1·11	1·17	1·23
50	0·08	0·15	0·23	0·31	0·38	0·46	0·53	0·62	0·70	0·77	0·85	0·92	1·00	1·08	1·16	1·23	1·31	1·39	1·46	1·54
60	0·09	0·18	0·28	0·37	0·46	0·56	0·65	0·74	0·83	0·92	1·01	1·11	1·20	1·29	1·39	1·48	1·57	1·66	1·76	1·85
70	0·11	0·22	0·33	0·43	0·53	0·65	0·76	0·87	0·97	1·08	1·19	1·29	1·40	1·51	1·62	1·72	1·83	1·94	2·05	2·16
80	0·12	0·25	0·37	0·40	0·62	0·74	0·87	0·99	1·11	1·23	1·36	1·48	1·60	1·72	1·85	1·97	2·09	2·22	2·34	2·46
90	0·14	0·28	0·42	0·56	0·70	0·83	0·97	1·11	1·25	1·39	1·52	1·66	1·80	1·94	2·08	2·22	2·36	2·49	2·63	2·77
100	0·15	0·31	0·46	0·62	0·77	0·92	1·08	1·23	1·39	1·54	1·69	1·85	2·00	2·16	2·31	2·46	2·62	2·77	2·93	3·08
110	0·17	0·34	0·51	0·68	0·85	1·01	1·19	1·36	1·52	1·69	1·86	2·03	2·20	2·37	2·54	2·71	2·88	3·05	3·22	3·39
120	0·18	0·37	0·55	0·74	0·92	1·11	1·29	1·48	1·66	1·85	2·03	2·22	2·40	2·59	2·77	2·96	3·14	3·33	3·51	3·70

Es war z. B. der ungefähr bestimmte Siedepunkt von Phosphorchlorür $= 77^0$ und die in der Mitte des Korkes befindliche Thermometerstelle $= 21^0$. Danach war der zu erwartende herausragende Quecksilberfaden $= 77 - 21 = 56^0$ und das Quecksilbergefäss des Thermometers b bei $21 + \frac{56}{2} = 49^0$ anzubringen. Es wurde nun $T = 77{\cdot}7$, $t = 46$ beobachtet. Es war also $N = 77{\cdot}7 - 21 = 56{\cdot}7$, $T - t = 31{\cdot}7$. Die Tabelle gibt dafür die Correction 0·3; der Siedepunkt des Phosphorchlorürs war also $= 78{\cdot}0^0$.

Die in der angegebenen Weise ausgeführte Correction ist die gebräuchlichste, sie ist aber nicht ganz genau, weil der untere Theil des Thermometers a, welcher dem erwärmten Raume näher liegt, nach den Gesetzen der Wärmeleitung eine höhere Temperatur haben muss, als das Thermometer b angibt. Es muss deshalb der Werth von t zu klein und daher der berechnete Siedepunkt zu gross sein. Holtzmann[1]) nahm aus diesem Grunde statt des Werthes 0·000154 den etwas kleineren 0·000135 an, welcher jedoch nur für kurze Faden genügt, für lange einen zu niedrigen Werth des Siedepunkts ergibt. Wüllner[2]) hat zur Berechnung der mittleren Temperatur des Fadens die Gesetze der Wärmeleitung in Stäben angewandt. Nach den von ihm angestellten Versuchen gilt für die Geissler'schen Thermometer, die aus dünnen Glasfäden bestehen, welche an das Thermometergefäss angeschmolzen sind und sich im Inneren einer weiten ebenfalls an das Gefäss angeschmolzenen Röhre befinden die Gleichung:

$$t = t_0 + \frac{Tv}{N\,.\,0{\cdot}6755\sqrt{\frac{p}{q}}},$$

worin t die mittlere Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens, t_0 die Temperatur der umgebenden Luft, T den abgelesenen Siedepunkt, N die Länge des Fadens, v die Anzahl Grade, welche auf die Längeneinheit gehen, p den Umfang, q den Querschnitt des Thermometers bedeuten. Dieser Werth von t wird dann in die oben angegebene Gleichung

$$T_1 = T + N(T - t)\ 0{\cdot}000154$$

eingesetzt, oder vermittelst der Tabelle S. *230* der wahre Siedepunkt aus $T - t$ und N berechnet.

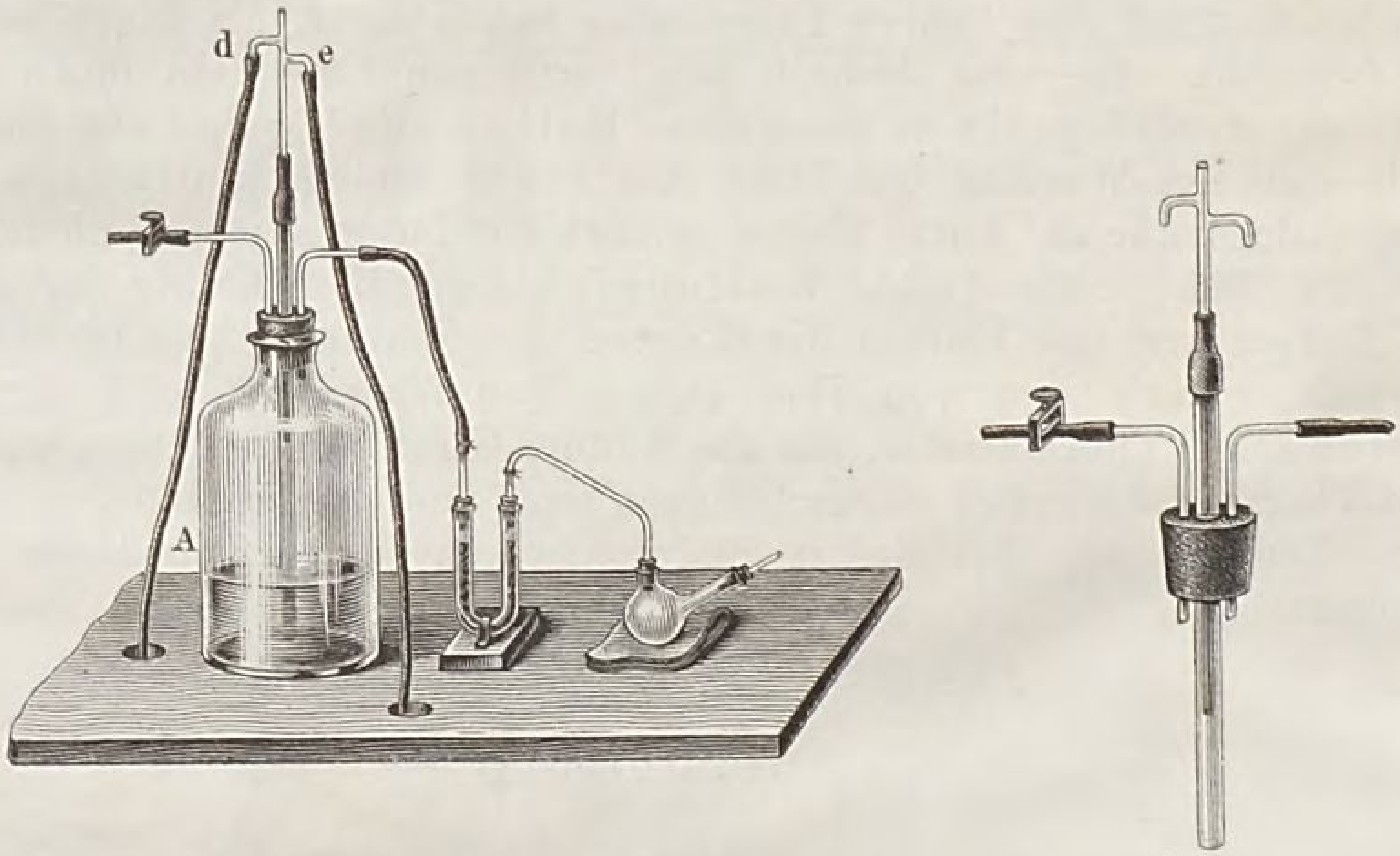
Der in der einen oder anderen Weise bestimmte Siedepunkt gilt natürlich nur für den jeweiligen Barometerstand. Um diesen auf den Normaldurck von 760 mm zu reduciren, pflegt man für je 2·7 mm geringerer Höhe der Quecksilbersäule $0{\cdot}1^0$ zu dem beobachteten Siedepunkt hinzuzuaddiren. Wäre also z. B. der Siedepunkt einer Flüssigkeit bei 748 mm Barometerstand $= 78^0$ gefunden, so hätte man diesem noch $\left(\frac{760 - 748}{2{\cdot}7}\right) \times 0{\cdot}1 = 0{\cdot}4$ hinzuzufügen.

Diese Correction besitzt aber keineswegs einen hohen Grad von Genauigkeit. Um dieselbe ganz zu vermeiden und den Siedepunkt bei

[1]) Liebig's Handwörterbuch der Chemie, Braunschweig 1861, **7**, 368. — [2]) Pogg. Ann. **133** und Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik **3**, 312.

760 mm Druck direct abzulesen, hat H. Bunte[1]) einen Apparat angegeben, dessen Construction darauf beruht, dass der Luftdruck, welcher niedriger ist als der normale, durch einen constanten Wasserdruck auf 760 mm ergänzt wird. Die Mündung der Flasche *A*, Fig. 81, ist durch einen Kautschukstopfen mit drei Durchbohrungen verschlossen; in die eine Durchbohrung führt ein Knierohr, das unter dem Stopfen mündet und dessen anderer Schenkel in einen starken Kautschukschlauch gesteckt ist; in die andere Oeffnung des letzteren ist ein Chlorcalciumrohr eingesetzt, das durch passende Kautschuk- und Glasröhren mit der tubulirten Vorlage des Destillationsapparates in luftdichter Verbindung steht.

Fig. 81.



In die zweite, die mittlere Durchbohrung des Stopfens, ist ein weites gerades Glasrohr so eingesetzt, dass es bis auf den Boden der Flasche reicht und über den Stopfen etwa 10 cm hervorragt. Ueber die obere Mündung desselben wird ein ungefähr 6 cm langer Kautschukschlauch zur Hälfte eingeschoben. In diesem kann nun ein etwa 60 cm langes engeres Rohr, das etwa 6 cm von seinem oberen Ende entfernt zwei seitlich angeschmolzene kurze Rohrstücke trägt, wie in einer Stopfbüchse luftdicht auf- und abbewegt werden. In die dritte Durchbohrung des Stopfens führt ein kurzes, unter dem Stopfen mündendes Glasrohr, an das ein mit Schrauben-Quetschhahn versehener 30 cm langer Kautschukschlauch angesetzt ist. Ist die Flüssigkeit in das Destillationsgefäss gebracht und das Thermometer luftdicht aufgesetzt, so bringt man das in der Stopfbüchse verschiebbare kreuzförmige Rohr in eine solche Höhe, dass die seitlichen Ansätze so viele Millimeter von dem Wasserspiegel der Flasche *A* entfernt sind, als die Höhe einer Wassersäule betragen muss, welche den herrschenden Atmosphärendruck auf 760 mm ergänzt. Bedeutet *B* den abgelesenen Barometerstand, so ist diese Höhe $h = 13{\cdot}596\ (760 - B)$.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **168**, 139.

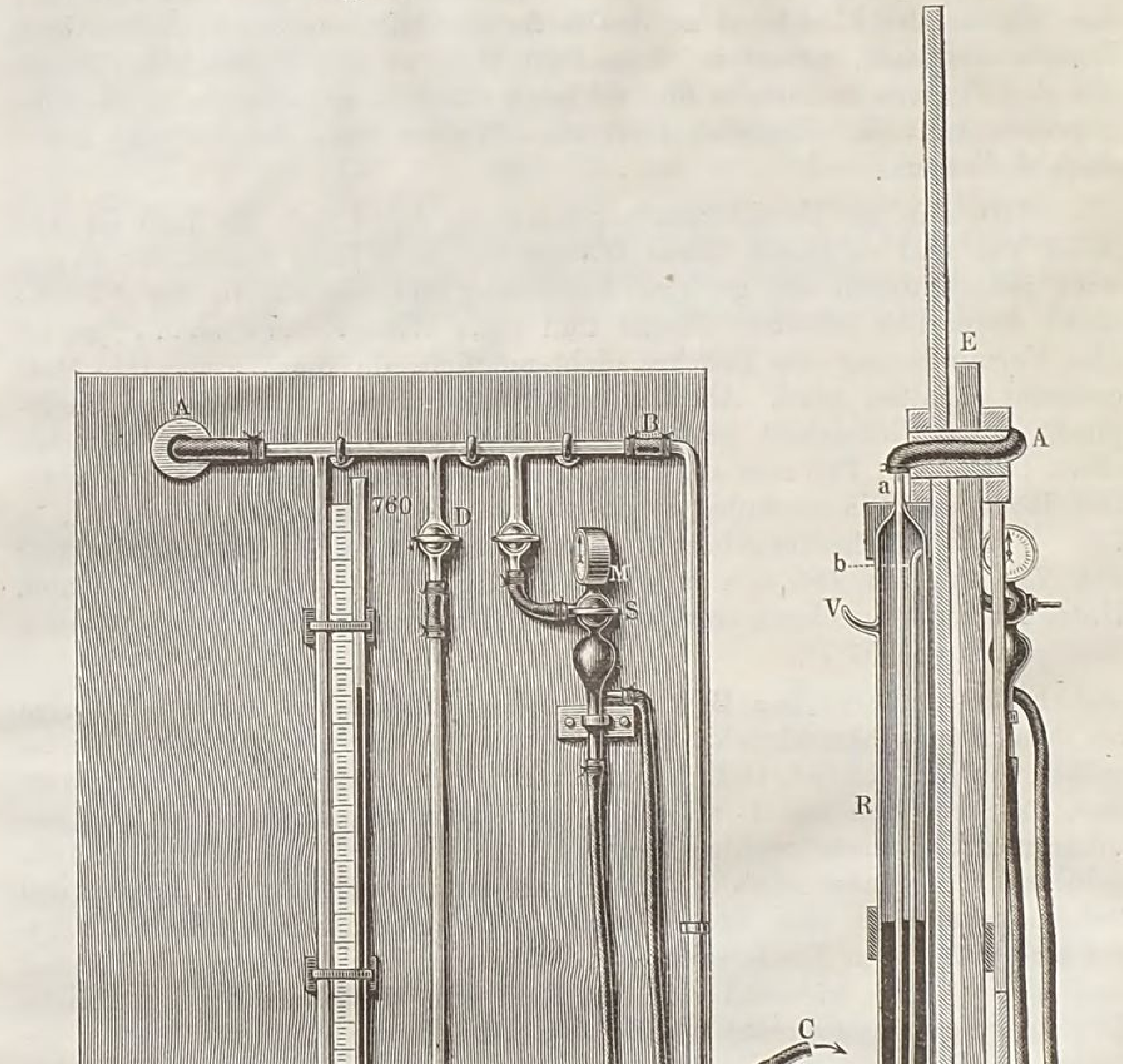
Man bläst nun durch den Kautschukschlauch so viel Luft ein, dass das Wasser der Flasche *A* an den seitlichen Ansätzen des kreuzförmigen Rohres ausfliesst, presst in demselben Moment den Kautschukschlauch mit den Fingern zusammen und schliesst durch den Quetschhahn die eingepresste Luft ab. Zugleich lässt man Wasser aus einer Leitung aus *e* nach *d* fliessen.

Wird nun die Destillation begonnen, so dehnt sich die Luft im Apparat aus und es fliesst etwas Wasser aus dem Rohr *d* aus, der Druck wird jedoch durch die geringe Aenderung des Niveaus in der Flasche nicht wesentlich alterirt. Fliesst nun stets Wasser von *e* nach *d*, so ist eine Verminderung des Druckes nicht möglich, da die Wassersäule stets constant erhalten wird. Als z. B. mit Hülfe dieses Apparates der Siedepunkt einer Flüssigkeit bestimmt werden sollte, zeigte das Barometer einen Druck von 718 mm an, unter dem die Flüssigkeit bei 55·5⁰ siedete. Die Höhe der Wassersäule, durch welche ein Druck von 42 mm, d. h. 760 — 718 mm hervorgebracht wurde, welche also den Quecksilberdruck von 718 mm auf 760 mm ergänzt, betrug 42 × 13·596 = 571 mm. Unter Anwendung dieses combinirten Druckes zeigte die Flüssigkeit einen Siedepunkt von 57·1⁰.

Einen Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes bei niedrigerem als dem Atmosphärendruck, hat L. Meyer [1]) beschrieben. Derselbe ist später von W. Städel, O. Schumann und E. Hahn [2]) so modificirt worden, dass er auch zur Destillation bei einem grösseren als dem Atmosphärendruck benutzt werden kann. Er ist in Fig. 82 [a] und 82 [b] (a. f. S.) abgebildet. An einem etwa 95 cm hohen und circa 40 cm breiten vertical stehenden und in eine breite solide Basis eingelassenen Brette befindet sich auf dessen Vorderseite (Fig. 82 [a]) ein Röhrensystem mit Hähnen und Manometer, während auf der Rückseite desselben der eigentliche Druckregulator angebracht worden ist. Am oberen Ende des Brettes befindet sich eine auf mit Kautschuk überzogenen Haken ruhende Glasröhre *AB* von etwa 1 cm Weite, an welche zwei Hahnenrohre, *D* zum Druckapparat und *S* zum Saugapparat, und ein Manometer *M* angeschmolzen sind. Von *B* führt eine Röhre *BC* zum Siedeapparat. Der erforderliche Druck wird in einem Kohlensäureapparat erzeugt, welcher zunächst mit dem Trockenapparat *T* durch einen kurzen dickwandigen Schlauch verbunden ist. Ist *D* geöffnet, während *S* geschlossen bleibt, so drückt die Kohlensäure durch *D* und *AB* in den Siedeapparat, zugleich in das Manometer, an dessen Millimetertheilung man den jeweiligen Druck genau ablesen kann und in den Regulator *R*, welchen Fig. 82 [b] von der Seite im Längendurchschnitt repräsentirt. Dieser besteht in einem 2·5 cm weiten Glasrohr, in dessen Enden zwei enge Röhren (beiderseits offen) derart eingeschmolzen sind, dass sie innen neben einander stehend mit seitlicher Oeffnung am anderen Ende der Glaswandung fest anliegen, während sie aussen hakenförmig herausragen. Dieser Apparat ist mittelst angeklebter Korkstücke und Draht an einer $1^1/_2$ mal so langen Planke unbeweglich festgemacht. Die Planke hat wie auch das Stativbrett bei *A* ein Loch, um einen 5 bis 6 cm langen Holzcylinder *E* als Axe aufzunehmen, in

[1]) Ann. Chem. Pharm. **165**, 303. — [2]) Ann. Chem. **195**, 218.

Fig. 82a. Fig. 82b.



dessen Inneres eines der hakenförmigen Röhrenenden hineinragt und mit *AB* durch einen dickwandigen Schlauch dicht verbunden ist. Diese Planke lässt sich mit sammt dem Regulator in der Ebene des Brettes, also in der Zeichnung Fig. 82 b senkrecht zur Ebene des Papiers, um 180° drehen. Der Regulator, 60 cm lang, ist gewöhnlich zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt und entspricht somit etwas über 1/3 Atmosphärendruck, kann aber natürlich, wenn stärkerer Druck nöthig, beliebig gefüllt werden. Ist im Apparate Druck vorhanden, so gelangt die Luft, resp. Kohlensäure in die Röhre *aa*, muss den Druck der Quecksilbersäule überwinden und kann durch die Röhre *bb* entweichen. Die Stellung in Fig. 82 b entspricht dem stärksten Druck; soll letzterer vermindert werden, so dreht man die Planke entsprechend, wodurch die Quecksilbersäule eine schiefe Stellung bekommt und so verkürzt wird. Da alle überschüssige Kohlensäure entweicht, so hat man es somit in der Hand, den Druck im Apparate von Millimeter zu Millimeter abnehmen zu lassen. Hat man die Planke um 90° gedreht, so ist der Druck = 0; will man zu Unterdruck übergehen, d. h. will man unter einem Druck arbeiten, der kleiner ist als der herrschende, so schliesst man (aber erst wenn alles Quecksilber aus der Röhre *aa* hinausgetrieben) vorsichtig den Hahn *D*, öffnet *S* und beginnt zu saugen. Bei fortgesetztem Drehen der Planke nimmt der Druck ab, bis er bei einer Drehung um 180° sein Minimum erreicht hat.

Das Ablassen des Quecksilbers aus dem Regulator, z. B. zum Zweck des Reinigens, kann nach Abbrechen der feinen Spitze *V* durch die dadurch entstandene Oeffnung bewerkstelligt werden. Alle Kautschukverbindungen bestehen aus sehr dickwandigen, geschmeidigen Schläuchen, die mit Leinölfirniss bestrichen (oder besser in diesem gekocht) und mit Bindfaden fest überbunden sind. Absolut dicht braucht der Apparat nicht zu sein, da bei Anwendung von Ueberdruck der Kohlensäureapparat beständig Gas entwickelt und Druck erzeugt, während bei Unterdruck die Saugpumpe ununterbrochen arbeitet.

Bestimmung des Schmelzpunktes.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes einer Verbindung bringt man sehr geringe Mengen derselben in dünnwandige, sehr enge Glasröhrchen, welche unten zugeschmolzen sind, und befestigt einige derselben mittelst eines Kautschukringes so an ein genaues, am besten in Zehntelgrade getheiltes Thermometer, dass der mit Substanz gefüllte Theil der Röhren sich neben dem Quecksilbergefäss befindet. Das Thermometer wird dann mit sammt den Röhrchen in ein Becherglas oder ein Kölbchen, welches Wasser, Schwefelsäure oder Paraffin enthält, je nach der Höhe des Schmelzpunktes, gebracht, und nun das betreffende Gefäss erhitzt, so jedoch, dass das Thermometer nur l a n g s a m steigt. Dadurch, dass im Moment des Schmelzens die vorher undurchsichtige Substanz plötzlich durchsichtig wird, lässt sich der Schmelzpunkt genau beobachten. Man ent-

fernt dann die Flamme und beobachtet, bei welcher Temperatur die Substanz wieder undurchsichtig wird, d. h. erstarrt. Der Erstarrungspunkt liegt bei vielen Substanzen mehrere Grade unterhalb des Schmelzpunktes, andere Substanzen bleiben bei ruhigem Abkühlen lange unter ihrem Schmelzpunkt flüssig, werden aber dann bei einer Erschütterung oder Berührung mit einem Platindraht plötzlich fest. (Ueberschmelzung, vgl. S. 156 u. ff.). Nach dem Erstarren der Substanz wiederholt man zweckmässig nochmals die Schmelzpunktbestimmung und nimmt aus mehreren solcher Bestimmungen das Mittel. Einige Substanzen erweichen vor ihrem völligen Schmelzen allmälig; bei diesen gibt man die Erweichungstemperatur und die des völligen Schmelzens an, andere Substanzen haben, wenn sie einmal geschmolzen, einen etwas anderen Schmelzpunkt als vorher. Hervorzuheben ist noch, dass der Schmelzpunkt einer Substanz auch durch sehr geringfügige Beimischungen wesentlich verändert werden kann. Häufig ist der Schmelzpunkt eines Gemisches niedriger, als der niedrigste der einzelnen Substanzen.

Da nur das Quecksilbergefäss, nicht aber der ganze Quecksilberfaden die Temperatur des schmelzenden Körpers besitzt, so bringt man wohl, ähnlich wie bei der Siedepunktsbestimmung, eine Correction hierfür an (corrigirter Schmelzpunkt). Dieselbe wird ganz so, wie dies S. 229 angegeben ist, ausgeführt, ist aber meistens zu hoch und daher besser zu unterlassen. Eine Correctur für den Barometerdruck ist nicht nöthig, da die Schmelzpunkte nur durch sehr bedeutende Druckveränderungen beeinflusst werden (vgl. S. 157).

Eine sehr bequeme Form des Apparates zur Schmelzpunktbestimmung haben R. Anschütz und G. Schultz [1]) angegeben. Ihr Apparat besteht im Wesentlichen aus einer Kochflasche oder einem Kolben, Fig. 83, in dessen Hals ein langer ziemlich weiter Reagenscylinder eingeschmolzen ist. In diesen wird durch einen Kork das Thermometer, an welchem wie vorhin die mit Substanz gefüllten Schmelzpunktröhrchen befestigt sind, eingesetzt. Durch *a* füllt man den Kolben zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure und setzt dann beim Gebrauch das eingeschliffene Röhrchen *b*, beim Erkalten das mit Chlorcalciumstückchen gefüllte ebenfalls eingeschliffene Röhrchen *c* ein. Es wird also hier das Thermometer in einem Luftbade statt in einem Flüssigkeitsbade und dadurch langsamer und gleichförmiger erwärmt. Das Ende der eingeschmolzenen Reagensröhre muss so weit vom Boden des Kolbens abstehen, dass es beim seitlichen Durchsehen durch die Schwefelsäure vollkommen erblickt wird. Die Röhre wird nämlich durch die Schwefelsäure betrachtet, etwa in dem durch die gestrichelte Linie angedeuteten Maasse vergrössert und deshalb das Ende derselben nicht mehr gesehen, wenn die gestrichelte Linie den Boden des Kolbens schneidet. Man bringt zweckmässig auf den Boden des Röhrchens etwas Asbest, um zu verhindern, dass der Boden durch ein hineinfallendes Schmelzröhrchen durchschlagen wird [2]).

Eine andere Methode zur Schmelzpunktbestimmung, welche sich besonders für solche Substanzen, welche vor dem Schmelzen eine durchschimmernde Beschaffenheit oder eine dunkle Farbe annehmen, eignet,

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 1800. — [2]) Der Apparat wird von Dr. Geissler in Bonn (jetzt von dessen Nachfolger) angefertigt.

hat J. Piccard[1]) angegeben. Bei derselben wird das Durchsichtigwerden als Criterium des Schmelzens durch eine rasche Bewegung der geschmolzenen Substanz ersetzt. Fig. 84 zeigt die dazu nöthige Vorrichtung. Eine gewöhnliche Glasröhre wird 2 bis 3 cm vor ihrem Ende trichterförmig verengt, weiter unten capillarisch ausgezogen und an

Fig. 83.

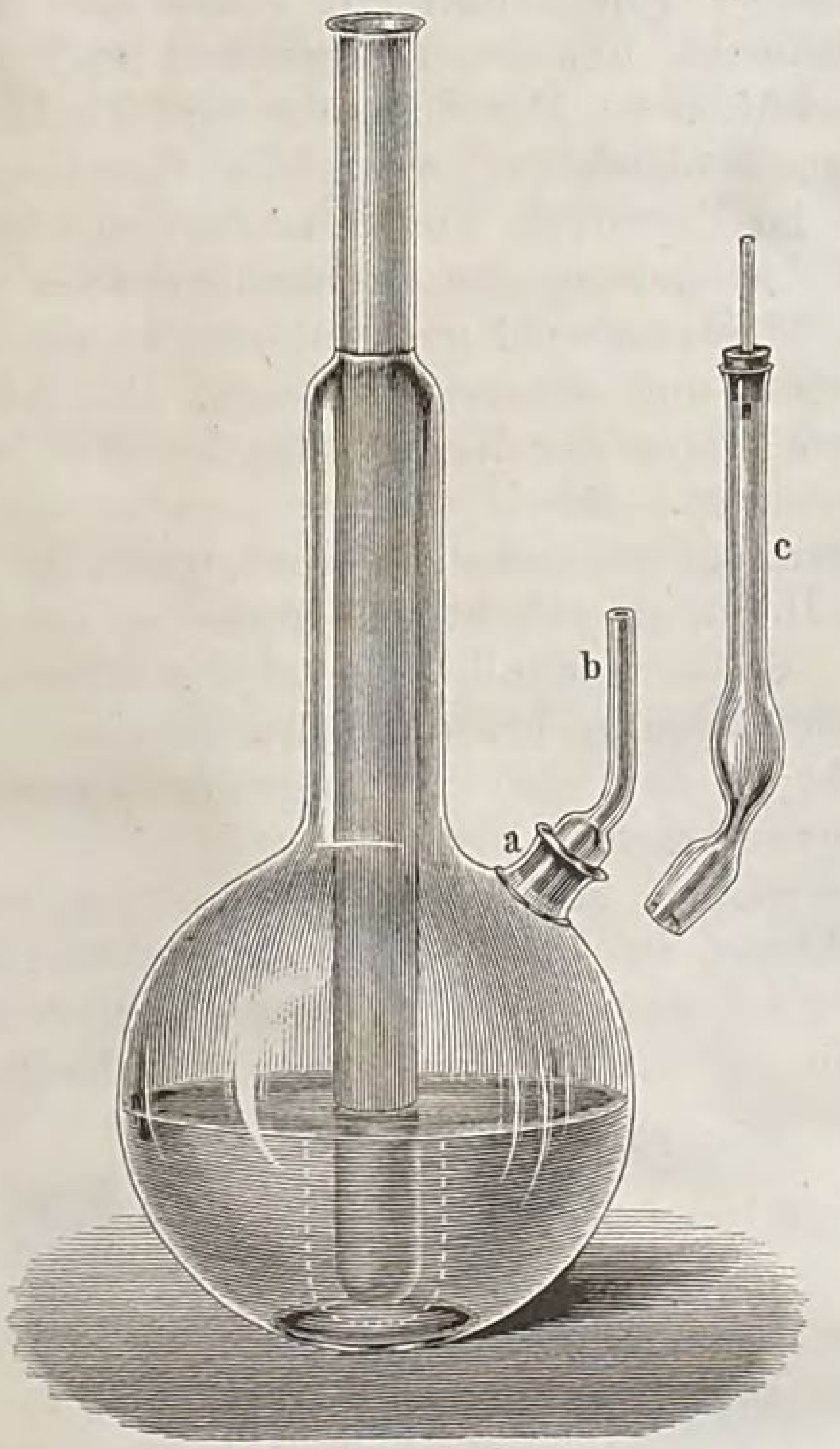
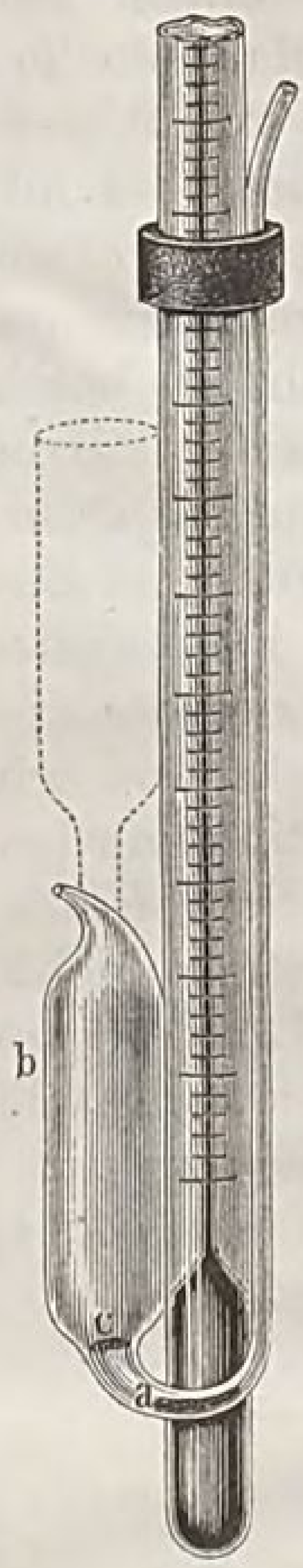


Fig. 84.



dieser Stelle U-förmig gebogen. Man bringt etwas von der Substanz durch den weiten Schenkel hinein, erhitzt sie zum Schmelzen, so dass sich unten an der Biegung, da, wo die Röhre anfängt capillar zu werden, ein kleiner Propfen *a* bildet; dann schmilzt man den weiten Schenkel an der vorher verengten Stelle zu, und lässt den dünnen langen Schenkel offen. Ueber der Substanz befindet sich nun ein grosser Luftbehälter *b*. Man befestigt mit einem Kautschukring die Capillarröhre ans Thermometer, so dass die Substanz in die Mitte der Thermometerkugel, der Luftbehälter unter das Niveau des Paraffinbades zu stehen kommt, und erhitzt das Bad im Becherglase unter Umrühren. In dem Augenblicke, wo die Substanz schmilzt, wird sie durch die zusammengedrückte Luft des Behälters mit Kraft in die Capillarröhre hinaufgeschnellt. Dieses Steigen tritt natürlich erst nach vollständig erfolgtem Schmelzen ein, weshalb die Resultate etwas zu hoch ausfallen, wenn man zu viel Substanz und eine

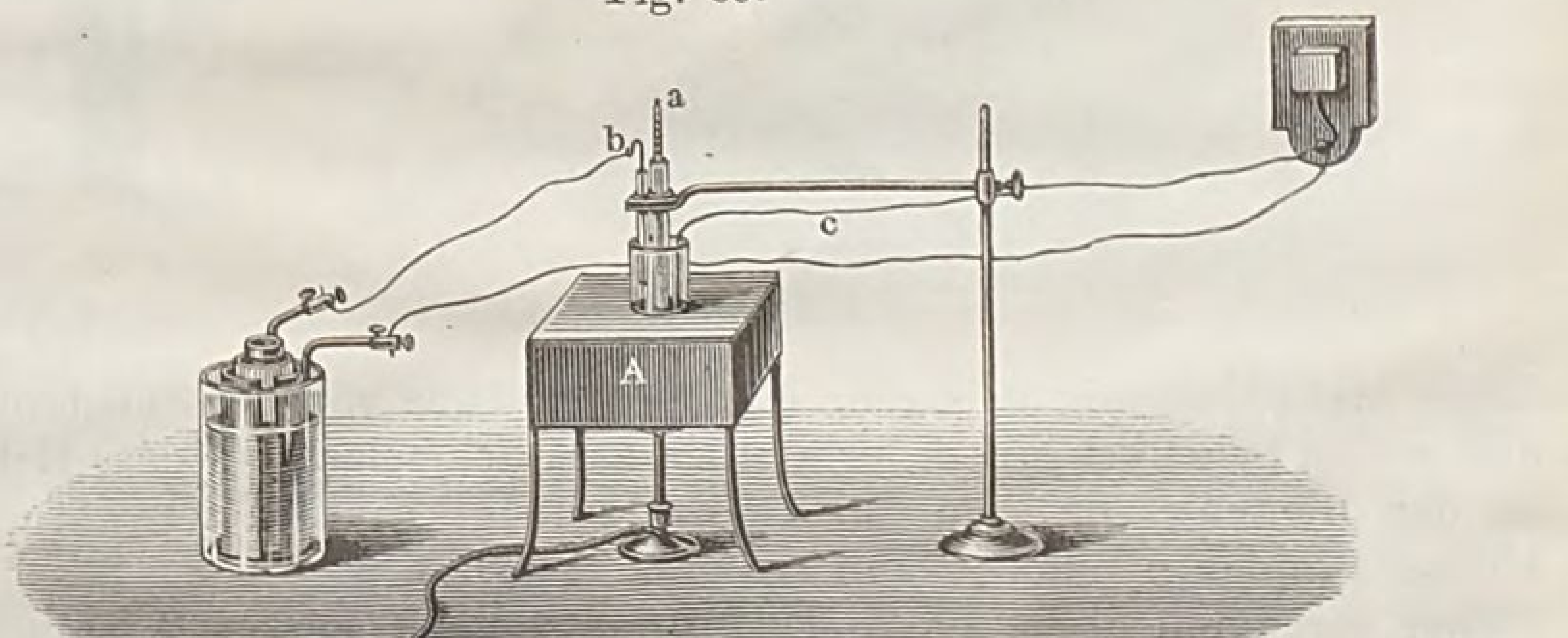
[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 687.

zu weite Capillarröhre nimmt. Bei denjenigen Substanzen, welche sich beim Erstarren stark zusammenziehen und deshalb keinen luftdichten Verschluss gewähren, muss man in den weiten Schenkel bei *c* ein Tröpfchen Quecksilber bringen.

E. Kopp[1]) empfiehlt statt des Schwefelsäure- oder Oelbades ein Quecksilberbad. Die Krystalle oder das Pulver des zu untersuchenden Körpers werden einfach auf das Quecksilber gelegt und mit einem aus dünnem Glas geblasenen Trichterchen bedeckt, um den Luftwechsel und die Abkühlung von Aussen her zu verhüten. — Der Schmelz- und Erstarrungspunkt sind besonders leicht zu beobachten, wenn die Substanz beim Schmelzen durchsichtig und beim Erstarren wieder undurchsichtig wird. Der Erweichungspunkt ist bei Anwendung des Quecksilberbades überall sehr leicht zu bestimmen. Die Substanz wird geschmolzen, in ein kleines conisches Capillarröhrchen gebracht und erstarren gelassen. Das Röhrchen wird nun ungefähr $\frac{1}{2}$ bis 1 cm unter das Niveau des Quecksilbers getaucht und das Bad langsam erhitzt. Sowie die Temperatur den Grad erreicht, bei welchem die Substanz zu erweichen beginnt, treibt der Druck des Quecksilbers dieselbe in die Höhe; sie erhebt sich hoch über das Niveau des Metalls und wird sichtbar. Selbstverständlich muss der Umstand berücksichtigt werden, dass in der Capillarröhre das Quecksilber sich nicht bis zum Niveau des Bades erhebt; es darf also die Länge der eingeschlossenen Substanz nicht zu gering genommen werden.

J. Löwe[2]) lässt das Schmelzen eines Körpers durch plötzliches Schliessen eines elektrischen Stroms, in dessen Kreis ein elektromagnetischer Weckapparat eingeschaltet ist, anzeigen. Der zu dieser Bestimmung dienende Apparat ist in Fig. 85 abgebildet. Ein viereckiger Kasten von

Fig. 85.



Gusseisen *A*, 17 cm lang, 11 cm breit und 7·5 cm hoch, dient als Oel- oder Wasserbad, je nachdem bei Temperaturen über oder unter 100° operirt werden soll. Der Kasten ist verschlossen durch einen dicht aufgeschraubten gusseisernen Deckel, in dessen Mitte sich eine kreisförmige, am Boden geschlossene Höhlung befindet, deren Durchmesser 2·5 cm und deren Tiefe 4·5 cm ist. Diese Vertiefung dient als Quecksilberbad. Die Seite dieses Deckels hat ausserdem eine kleine Oeffnung zum Entweichen der Dämpfe. In dem Quecksilberbade schwebt ein genaues Thermometer

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 645 (Corresp.) — [2]) Dingl. polyt. J. 201, 250.

a und, um dasselbe vor Abkühlung zu schützen, ist es in eine an beiden Enden offene Glasröhre eingeschoben, welche ebenfalls unter dem Spiegel des Quecksilbers mündet. Ausserdem taucht in das Quecksilber ein mässig dicker, zugespitzter Platindraht *b*, dessen äusseres Ende zu einer Oese umgebogen ist. Um diesen bequem in das Quecksilber lothrecht einzuschieben und mittelst eines Stativs halten zu können, ist er in der Mitte von einer Glasröhre umgeben. Die Oese dieses Platindrahtes wird mit dem Zinkpol der Batterie verbunden. Ein zweiter schwächerer Platindraht *c* ist ebenfalls in das Quecksilber eingetaucht und durch einen Kupferdraht mit dem Wecker verbunden. Der andere Pol des Elementes steht direct durch Kupferdraht mit dem Wecker in Verbindung. Ist so die Kette geschlossen, so spielt der Wecker und man kennt daran die richtige Aufstellung des Apparates. Man glüht darauf den dicken Platindraht frisch aus, kühlt ihn unter Quecksilber ab und taucht ihn 2- bis 3mal schnell in die geschmolzene Substanz, deren Schmelzpunkt bestimmt werden soll. Es bedarf nur eines dünnen, jedoch gleichförmigen, wenige Millimeter hohen Ueberzuges, der nicht stärker zu sein braucht, als um beim Einsenken in das Quecksilber eben den metallischen Contact zwischen beiden aufzuheben. Taucht man nun den so überzogenen Draht einige Millimeter unter die Oberfläche des Quecksilbers mit der Vorsicht, dass noch eine belegte Stelle aus dem Quecksilber hervorragt, und schliesst darauf die Kette, so ist der Strom wie bei geöffneter Kette durch die nicht leitende, an dem Platindraht befindliche Substanz unterbrochen und es ertönt kein Signal. Wird nun bei gelungener Operation das Bad erhitzt, so schmilzt die Bedeckung des Drahtes bei einer ganz bestimmten Temperatur ab, der Strom ist nun nicht mehr unterbrochen und bekundet seine freie Circulation durch das ertönende Lärmsignal. Diese Temperatur ist der Schmelzpunkt der Substanz, dessen Höhe am Thermometer mittelst Fernrohres abgelesen wird.

Nach C. H. Wolff[1]) liefert diese Methode nur übereinstimmende Resultate, wenn man den Platindraht, welcher mit der auf ihren Schmelzpunkt zu prüfenden Substanz überzogen werden soll, von einer ganz bestimmten Form und Dicke nimmt. Am geeignetsten fand Wolf einen dünnen Platindraht, wie man ihn zu Löthrohrversuchen braucht, der unten zu einem Ring gebogen ist, dergestalt, dass die Länge des umgebogenen Endes, etwa 8 mm und der Abstand beider Enden, also die Biegung, 5 mm beträgt. Dieses umgebogene Ende wird ein- oder zweimal in die geschmolzene Substanz getaucht. — C. Himly[2]) bedient sich zur Bestimmung des Schmelpunktes von Legirungen ebenfalls des Schliessens eines elektrischen Stromes durch die geschmolzene Substanz.

R. Gnehm[3]) verfährt zur Bestimmung des Erweichungs- und Schmelzpunktes von Legirungen in folgender Weise: Die wo möglich zu einem dicken Draht ausgezogene oder zu einem dünnen Streifen geformte Legirung wird sorgfältig gereinigt, namentlich um alle etwa oxydirten Theile zu entfernen, dann schneidet man zwei ungefähr gleich grosse nicht all zu lange Stücke ab, biegt das eine zu einem Ringe zusammen, steckt das andere durch den Ring und biegt es dann ebenfalls zum Ringe zu-

[1]) Arch. Pharm. **206**, 534. — [2]) Pogg. Ann. **160**, 102; Dingl. pol. J. **220**, 520. — [3]) Monit. scientif. (3) **4**, 424; Fresenius, Zeitschr. analyt. Chem. **13**, 303.

sammen. Einer der beiden an einander hängenden Ringe wird dann an einem Eisendraht aufgehängt, welcher unten zu einem Haken umgebogen ist, die ganze Vorrichtung in ein Oel- oder Paraffinbad gebracht, das Thermometer richtig eingesenkt und nun erhitzt. Jede Veränderung ist leicht zu bemerken. Ist die Temperatur bis zum Erweichungspunkt der Legirung gestiegen, so nehmen die beiden Ringe allmälig die Form einer immer länger werdenden Ellipse an und bilden schliesslich einen senkrechten Streifen; sie lösen sich aber erst ab und fallen auf den Boden des Gefässes, wenn die Temperatur den Schmelzpunkt erreicht hat[1]).

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes solcher Substanzen, welche erst bei hohen Temperaturen schmelzen, z. B. der Metallsalze, hat Th. Carnelley[2]) eine calorimetrische Methode angegeben. Das in einem Platintiegel befindliche Salz wird bis eben zum Schmelzen mittelst eines Bunsen'schen Brenners erhitzt und dann der Tiegel in eine gewogene Menge Wasser gebracht. Aus der eintretenden Temperaturerhöhung und den betreffenden specifischen Wärmen lässt sich dann die anfängliche Temperatur des Tiegels, also der Schmelzpunkt berechnen. Auf diese Weise bestimmte Carnelley die Schmelzpunkte folgender Salze:

Verbindung	Schmelzpunkt	Verbindung	Schmelzpunkt
$AgNO_3$	224	NaJ	633
$HgCl_2$	302	KJ	639
$NaNO_3$	330	$CaBr_2$	680
KNO_3	353	KBr	703
$KClO_3$	372	Li_2CO_3	699
$AgBr$	434	$NaBr$	712
$TlCl$	434	$CaCl_2$	723
LiJ	435	KCl	738
TlJ	446	$NaCl$	776
$AgCl$	457	Na_2CO_3	818
$TlBr$	463	Li_2SO_4	822
$PbCl_2$	501	$LiCl_2$	829
AgJ	530	K_2CO_3	838
$LiCl$	602	Na_2SO_4	865

Ausser dieser Methode hat Carnelley[3]) noch eine andere angewandt, die auf folgendem Princip beruht: Wenn man drei Metallsalze A, B und C, von welchen A vor B und vor C schmilzt, auf einen Block von glattem Eisen in eine Muffel von einer constanten hohen Temperatur bringt, und wenn x die Anzahl von Secunden ist, welche zwischen dem Schmelzen von A und von B, y diejenige, welche zwischen dem Schmelzen von A und C verstreicht, so ist das Verhältniss $y:x$ annähernd constant für die nämlichen Salze, welches auch die Temperatur der Muffel ist, wenn sie nur den Schmelzpunkt von C beträchtlich übersteigt. Hiernach lässt sich

[1]) Eine Besprechung bekannter Methoden zur Schmelzpunktbestimmung und einige Modificationen finden sich noch: Chem. News **31**, 205 (J. W. Tripe), **31**, 226 (A. Angell und O. Hehner), **31**, 227 (Ch. Heisch), **32**, 27 (P. Duffy); Pogg. Ann. **140**, 420; **145**, 279 (Rüdorff); **142**, 471 (Wimmel); Compt. rend. **69**, 545 (F. G. Fleury); Dingl. polyt. J. **164**, 108 (B. Wood).

[2]) Chem. Soc. J. [2] **14**, 489. — [3]) Daselbst 1877, **1**, 365.

durch den Vergleich mit Salzen von bekanntem Schmelzpunkt der hoch gelegene Schmelzpunkt eines Metallsalzes bestimmen. Diese Methode ist aber weniger genau wie die vorhin angegebene.

Bestimmung der Löslichkeit.

Diese Bestimmung wird im speciellen Theil dieses Buches bei Wasser (S. 185) beschrieben werden [1]).

Wasserluftpumpen.

Diese Apparate sind in den modernen chemischen Laboratorien ein fast unentbehrliches Hülfsmittel geworden. Sie werden zur Beschleunigung der Filtration, zum Auspumpen von Glocken (Exsiccatoren), zur Destillation im luftverdünnten Raum u. s. w. gebraucht und zeichnen sich zu diesen Zwecken durch ihre grössere Einfachheit und continuirliche Wirkung vor den gewöhnlichen Hahn- oder Ventilluftpumpen aus.

Allen den mannigfachen Modificationen dieser Pumpen liegen im Wesentlichen drei Principien zu Grunde; ihre Wirkung beruht entweder auf dem Gewicht einer schwach bewegten hängenden Wassersäule von geringem Querschnitt (Sprengel-Bunsen'sches Princip) oder auf der lebendigen Kraft eines stark bewegten abgerissenen Wasserfadens (Jagn-Mendelejeff's Princip) oder auf der Geschwindigkeit eines Wasserstrahles, der sich in einer nach unten etwas erweiterten Röhre bewegt (Princip von Christiansen, Arzberger und Zulkowsky).

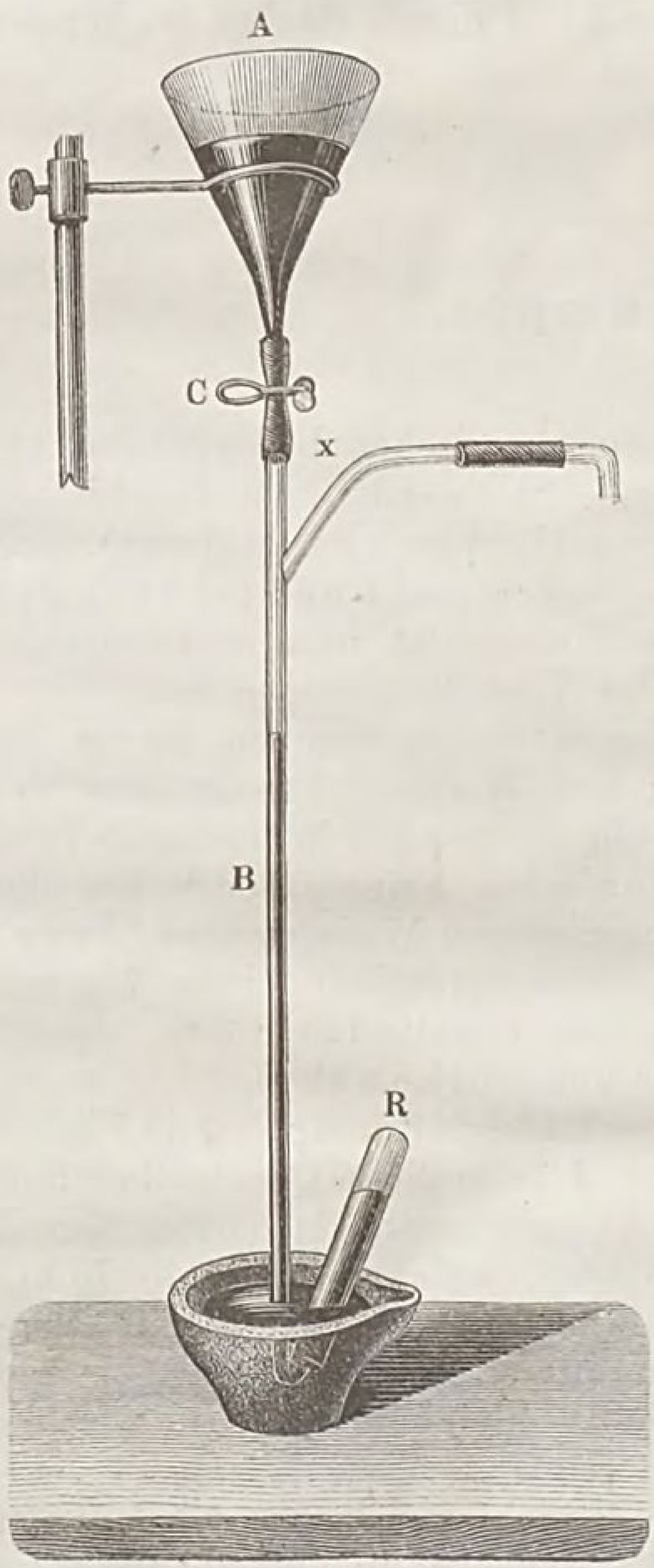
Die ursprüngliche Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe ist in Fig. 86 (a. f. S.) abgebildet. Das in dem Trichter A befindliche Quecksilber fällt beim Oeffnen des Quetschhahnes C in die $2^1/_2$ mm weite Barometerröhre B herab und reisst die Luft aus dem Recipienten, welcher durch die Röhre x mit B in Verbindung steht, mit. Um die aus B austretende Luft eventuell untersuchen zu können, ist das Ende dieses Rohres umgebogen und auf die Mündung eine mit Quecksilber gefüllte kleine Röhre R, in welcher sich die mitgerissene Luft ansammelt, befestigt.

Bei dieser Pumpe braucht das Rohr R nicht viel länger als 760 mm zu sein, um ein Vacuum zu erreichen; will man aber in derselben Wasser statt Quecksilber anwenden, so muss das Rohr entsprechend länger, etwa 30 bis 40 Fuss lang genommen werden. Dieser Umstand erschwert häufig das Anbringen der auf das genannte Princip gegründeten Pumpen. Die

[1]) H. Köhler hat eine Modification des dort beschriebenen Apparates von Victor Meyer angegeben, welche denselben für hygroskopische oder leicht flüchtige Lösungsmittel anwendbar macht (Zeitschrift für analytische Chemie, 1879, 239.

ursprüngliche von Bunsen [1]) angegebene Construction derselben ist durch Fig. 87 erläutert. Durch Oeffnen des Quetschhahns *a* gelangt das Wasser der Wasserleitung *w* in das erweiterte Glasgefäss *c* und fliesst durch das 8 mm weite Bleirohr *d* ab. Dieses Bleirohr ist bis auf den Boden eines 30 bis 40 Fuss entfernten, auf dem Hofe des Laboratoriums befindlichen 36 Fuss tiefen Senklochs geleitet. Das in das Gefäss *c* luftdicht eingeschmolzene Rohr *e* reicht bis in das untere Ende des weiteren Rohres und hat unten eine feine Oeffnung. Die obere Fortsetzung des Rohres hat bei *f* ein Seitenrohr, an dem sich das Quecksilbermanometer befindet, und ist bei *g* mit dem Zwischengefäss *h* versehen, dessen seitlicher Tubus mittelst eines dickwandigen engen Kautschukschlauches mit dem zu evacuirenden Gefässe, z. B., wie in der Figur, mit einem Filtrirkolben verbunden werden kann. Das Zwischengefäss *h* hat den Zweck, aus der Pumpe austretendes Wasser und die beim Auswaschen mit heissem Wasser auftretenden Wasserdämpfe zurückzuhalten. Alle am Apparate befindlichen Kautschukverbindungen bestehen aus sehr dickwandigen Röhren mit nur grashalmdicken Oeffnungen. Die ganze Vorrichtung ist auf ein in der Wand befestigtes Brett so angeschraubt, dass zwischen je zwei Kautschukverbindungen niemals mehr als eine Anschraubung stattfindet, um zu verhindern, dass die Glasröhren durch Verziehen des Brettes sich spannen und in Folge dessen zerbrechen [2]). Lässt man das Wasser der Wasserleitung durch Oeffnen des Quetschhahns *a* bei *d* abfliessen, so saugt die mehr als 30 Fuss hohe hängend abfliessende Wassersäule die Luft aus der freien, von Wasser umgebenen Oeffnung des Rohres *c* auf und führt sie in Form eines Strahls von Luftblasen mit sich fort. Bei voller Geschwindigkeit des Wasserabflusses gelingt es selbst durch eine 40 Fuss lange Wassersäule nicht, eine erhebliche Luftverdünnung zu erzeugen, weil die mit der Geschwindigkeit in rascher Progression wachsende Reibung, welche das Wasser an den Wänden des Bleirohres erleidet, gleich einem Gegendrucke wirkt. Es

Fig. 86.

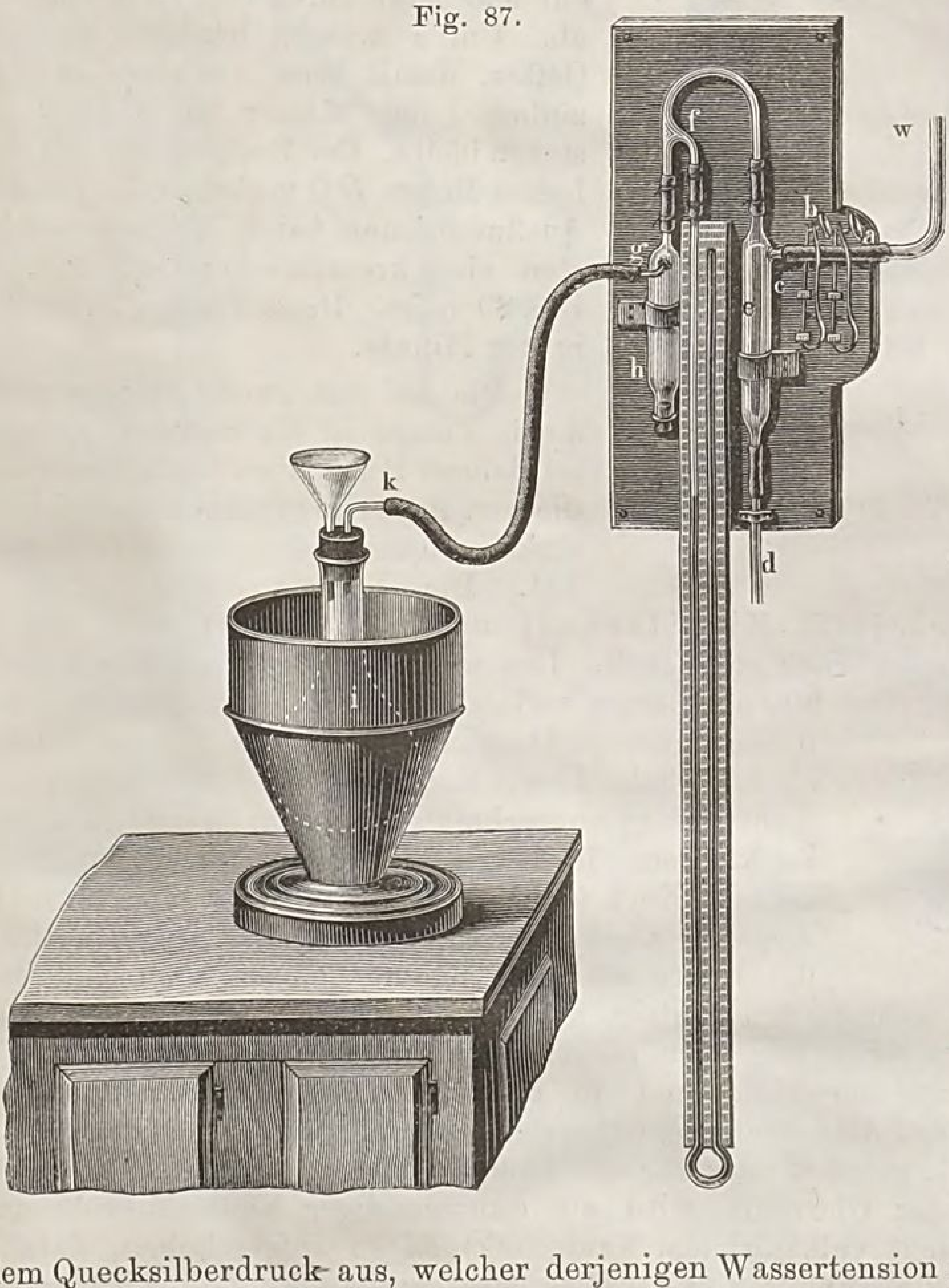


1) Ann. Chem. Pharm. 148, 267.

2) F. A. Wolf und Söhne in Heilbronn construiren die Bunsen'schen Wasserluftpumpen von Metall statt von Glas (N. Jahrb. Pharm. 36, 65).

ist daher noch ein zweiter Quetschhahn *b* angebracht, mit dem man den Wasserzufluss ein- für allemal so regulirt, dass diese Reibung durch langsameren Abfluss des Wassers hinlänglich verringert ist, um bei völliger Oeffnung des Hahns *a* das Maximum der Luftverdünnung zu gestatten. Ein solcher ein- für allemal mittelst des Hahns *b* gut regulirter Apparat pumpt in verhältnissmässig sehr kurzer Zeit beliebig grosse Gefässe genau

Fig. 87.



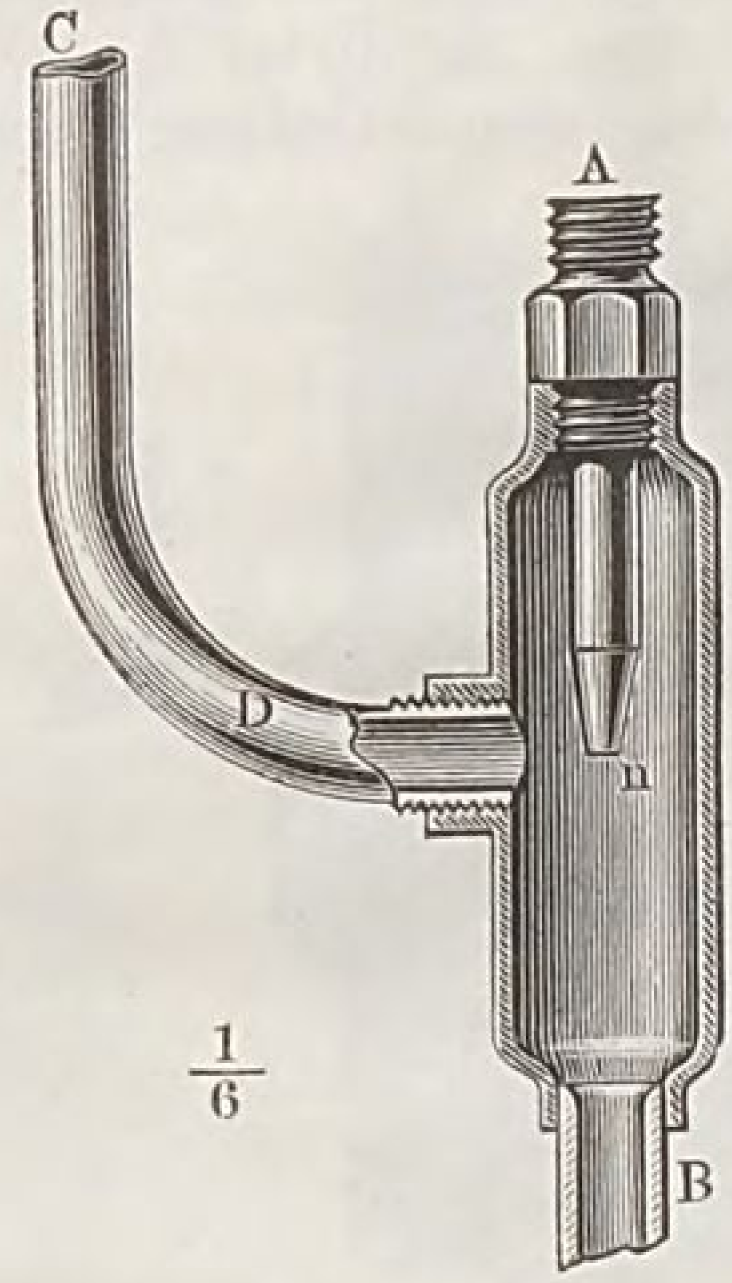
bis zu dem Quecksilberdruck aus, welcher derjenigen Wassertension gleich ist, die der Temperatur des in der Wasserleitung befindlichen Wassers entspricht. Dieser Druck beträgt etwa 7 mm im Winter und 10 mm im Sommer.

Die Bunsen'sche Pumpe hat in der beschriebenen Form den Uebelstand, dass man die Stärke des Wasserzutritts nicht leicht direct sehen kann, weil das Wasser an der Röhrenwand adhärirend einfach herabläuft. B. Tollens [1]) verbindet deshalb das Rohr *c* mit der Wasserleitung, und das seitliche Rohr mit dem Sicherheitsgefäss *f*. Man kann dann das

[1]) Deutsch. chem. Ges. Berl. 1876, 1539.

schnelle oder langsame Tropfen des Wassers aus *e* beobachten und danach die Pumpe reguliren. In ähnlicher Weise hat Hagenbach in der physikalischen Anstalt des Bernouilianums zu Basel eine Wasserluftpumpe in grösserem Maassstabe construirt. Das Wasser tritt durch das Rohr *A*, Fig. 88, in die Pumpe ein und läuft durch das 13 m lange Rohr *B* ab. Unten mündet letzteres in ein offenes Gefäss, damit beim Aufhören des Wasserzuflusses das Wasser im Ablaufrohr etwas stehen bleibt. Der Recipient ist mit dem 0·5 m hohen Rohre *D C* verbunden. Die Form der Ausflussöffnung bei *n* hat am zweckmässigsten eine kreuzförmige Oeffnung, wie sie Fig. 89 zeigt. Diese Pumpe saugt 34 l Luft in der Minute.

Fig. 88.



Die auf das zweite Princip sich gründende Pumpe ist die zuerst von Jagn [1]) beschriebene Pulsirpumpe (Pompe syrène), die von dem eigenthümlichen bei ihrer Thätigkeit entstehenden Geräusch ihren Namen hat. Die Theorie dieser Pumpe ist von Mendelejeff, Kirpitschoff und Schmidt [2]) und von Jagn [3]) selbst ausführlich entwickelt. Den wesentlichsten Theil des Apparats bildet eine etwa 900 mm lange verticale Glasröhre *ab*, Fig. 90, von 6 bis 8 mm innerem Durchmesser. Etwa 50 bis 60 mm vom oberen Ende dieser Röhre ist ein kurzes Röhrenstück *r* rechtwinklig angeschmolzen, gegen 50 mm lang und 1 cm im Lichten. In diesen Ansatz wird die Glasröhre *ef* vermittelst Kork und Verkittung luftdicht eingefügt. Das dem Apparat zugekehrte Ende der Röhre *ef* reicht bis fast an die Röhre *ab* und ist mit einem Kautschukventil versehen, welches den Eintritt der Luft nach *r* und *ef* gestattet, die rückgängige Bewegung aber nicht zulässt. Das Ende der Röhre *ef* ist deshalb zugeschmolzen und in einiger Entfernung von demselben eine oder zwei diametral gegenüberstehende Oeffnungen von etwa 0·5 mm, *g*, Fig. 91, gebohrt oder vor der Lampe geblasen. Auf das so vorbereitete Ende der Glasröhre wird ein dünnwandiger Kautschukröhrenabschnitt (von nicht vulkanisirtem Kautschuk) *hi* so aufgeschoben, dass er ohne jegliche Spannung von der Glasröhre gerade ausgefüllt wird und die Oeffnung *g* nach beiden Enden hin um etwa 1·5 cm überragt. Bei *i* wird diese Kautschukröhre mit einem Faden luftdicht zugeschnürt und bei *h* über der Röhre festgebunden. Um der Luft den Durchgang zu gestatten, müssen nun in der Kautschukröhre eine oder mehrere Oeffnungen angebracht werden, was zweckmässig vor dem Aufschieben auf die Glasröhre

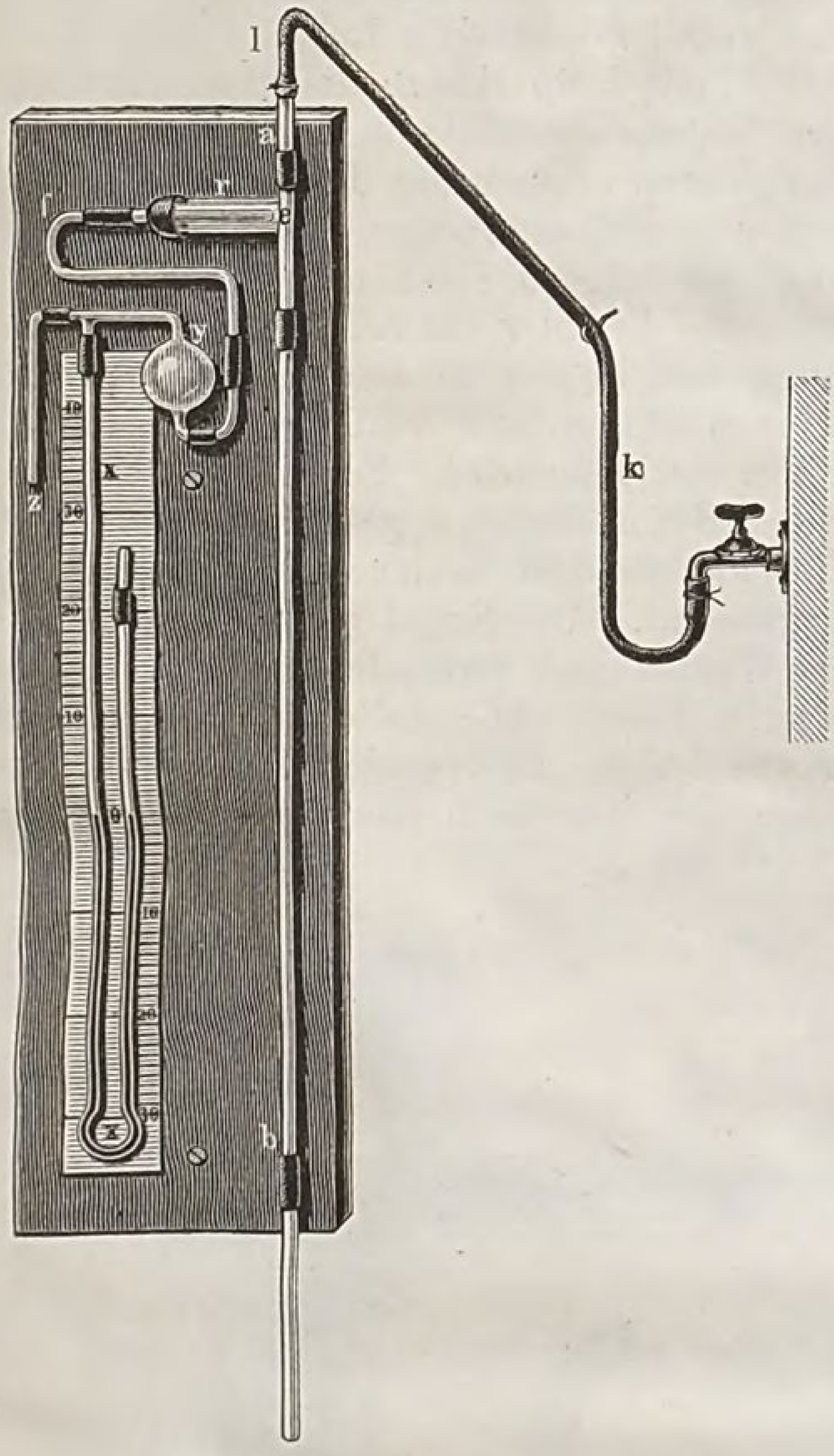
Fig. 89.



[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 328. (Corresp.)
[2]) Ann. Chem. Pharm. **165**, 63.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **166**, 208.

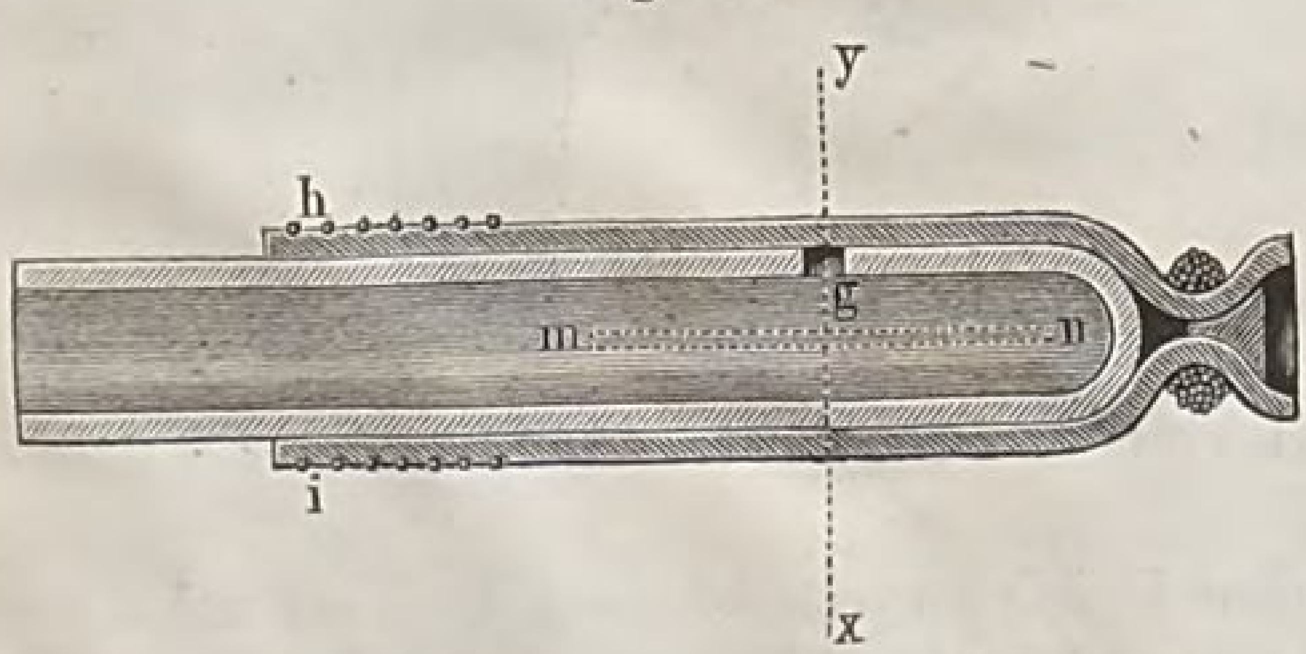
geschieht. Zu diesem Zwecke zieht man das Kautschukrohr auf ein Holzstäbchen vom Kaliber der Glasröhre und macht mit einem genässten scharfen Federmesser in der Mitte der Längsrichtung einen etwa 5 bis 6 mm langen Einschnitt *mn* bis ins Holz. Die Glasröhre *ef* wird dann so eingeschoben, dass die Oeffnung *g* nicht gerade unter den Spalt zu stehen kommt, sondern man gibt ihr eine Drehung um ihre Axe, so dass Spalt und Oeffnung einander diametral gegenüber oder wenigstens um ein Viertel des Röhreninhaltes von einander abstehen und deren Verlängerungen zur Axe des Cylinders ungefähr einen rechten Winkel mit einander bilden. Ein allen Anforderungen entsprechendes Ventil muss beim Hineinblasen in die Röhre *ef* dem Durchgange der Luft einen nur geringen Widerstand entgegensetzen, beim Aufsaugen aber vollkommen luftdicht schliessen.

Fig. 90.



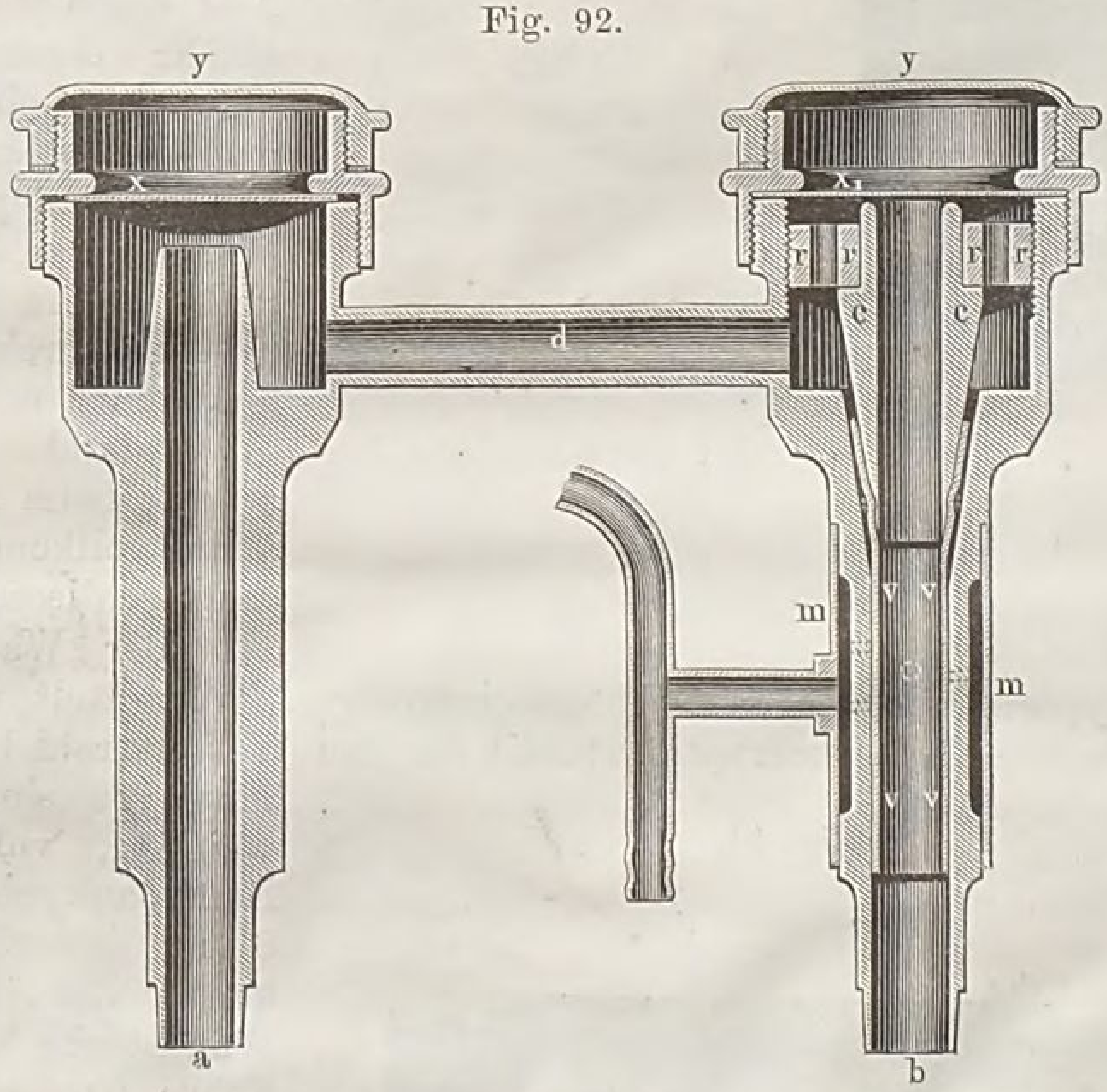
Der Wasserzufluss zu dem Apparat wird durch die Kautschukröhre *kl* vermittelt, welche bei *a* zugleich eine Art Interruptionsventil für den Wasserstrahl bildet. Sie muss von einem guten, weichen, vulkanisirten Kautschuk sein und etwa 8 mm inneren Durchmesser und etwa 1·5 mm Wandstärke haben. Die Röhre wird etwa einen Zoll weit schief seitlich auf *a* aufgezogen, in dieser Lage mit weichem Kupferdraht festgebunden, dann das freie Ende herabgezogen, so dass es sich über *a* spannt und in dieser Lage durch Anbinden an einen Nagel in der Wand auf dem Wege

Fig. 91.



zum Wasserhahn befestigt. Die obere Wand der Kautschukröhre verschliesst auf diese Weise die Mündung der Röhre *a* und bildet so gewissermaassen ein Ventil, welches beim Durchfluss des Wassers sich abwechselnd hebt und senkt, wodurch ein eigenthümliches klatschendes Geräusch entsteht. Dabei treten durch das Ventil *r* beständig Luftblasen in die Röhre *ab* und werden vom Wasserstrahl mit fortgerissen; die ganze abwechselnd aus Luft und Wassercylindern bestehende Säule in der Röhre *ab* bewegt sich ruckweise auf und nieder, entsprechend den Pulsirungen der Kautschukröhre. Wird die Röhre *r* geschlossen oder mit einem beliebigen Gefäss lufdicht in Verbindung gesetzt, so sieht man die Luftblasen in rascher Aufeinanderfolge durch das Ventil *r* entweichen, das Quecksilbermanometer fängt an zu steigen, und in dem Maasse, als die Verdünnung zunimmt, werden die Pulsationen kürzer und weniger geräuschvoll, bis das Manometer nach einiger Zeit stationär wird. Es wird ein Vacuum von etwa 720 mm erreicht; von der Barometerleere geht ausser der Tension des Wasserdampfes noch der Widerstand ab, welchen das Kautschukventil der austretenden Luft entgegensetzt. Die Kugel *y* dient zur Aufnahme von etwa mit übergerissenem Wasser und verhindert, dass dieses in das zu evacuirende Gefäss gelangen kann. Die Zeitdauer der Evacuation bis zum Maximum ist ausser von dem im zu evacuirenden Gefäss enthaltenen Luftvolum, von der Menge des innerhalb einer gewissen Zeiteinheit

Fig. 92.

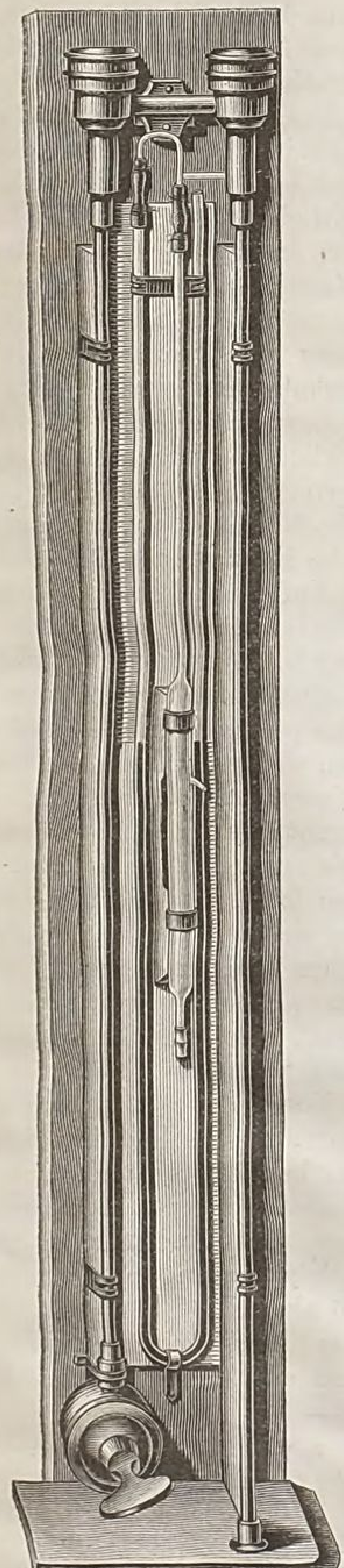


durchfliessenden Wassers und vom Druck, unter dem Wasser in den Apparat strömt, abhängig.

Eine haltbarere Form der Pulsirpumpe ist von Linnemann [1]) angegeben worden und in Fig. 92 u. 93 abgebildet. *a* und *b* (Fig. 92) sind

[1]) Ann. Chem. Pharm. **177**, 295.

Fig. 93.



zwei Röhren, welche sich oben erweitern und mit Kautschukplatten x und x_1 verschlossen und dann noch durch Metalldeckel yy verschraubt sind. In a fliesst das Wasser nach aufwärts zu, in b nach abwärts ab, die Communication zwischen beiden Röhren wird durch das Zwischenstück d hergestellt. Sobald die Abflussröhre b mit Wasser angefüllt, findet die Pulsation statt, die Kautschukplatte x_1 legt sich auf den Rand des als Verlängerung der Abflussröhre b dienenden Conus c, während die Kautschukplatte x den Rückstoss des Wassers aufnimmt. Für einen Moment findet kein weiterer Wasserzufluss nach b statt und die in b abgeschnittene Wassersäule wirkt saugend auf das Ventil v. Dieses ist ein Stück dünnwandigen Kautschukschlauchs aus Naturgummi, das sich mit seiner äusseren Wandung an die Innenwand des hier stellenweis fein durchbohrten Rohres b anlegt, mit seinem oberen Ende über den Conus c gezogen und gebunden ist und sammt diesem Conus durch die Ringschraube r luftdicht auf die conische Bohrung der Abflussröhre b gepresst wird. Beim Saugen klappt das Kautschukröhrchen nach innen zusammen, wird aber vom nachfolgenden Wasserstrom wieder glatt und fest an die Innenwand der Abflussröhre gepresst und schliesst die Sauglöcher. Die gesaugte Luft wird zunächst aus dem Mantel m geholt, welcher mit Manometer und Wassersack communicirt[1]). Diese Pumpen geben bei Weitem nicht das unangenehme Geräusch der Jagn'schen; sie lassen zu Beginn ihrer Thätigkeit ein leises Schnurren und bei weitergehender Verdünnung ein regelmässiges Schlagen hören, ähnlich dem Tiktak der Schwarzwälder Uhr[2]).

Das dritte Princip, welches zur Herstellung eines luftverdünnten Raumes vermittelst fliessenden Wassers benutzt worden ist, besteht darin, dass beim Hindurchströmen von Wasser durch eine unten sich erweiternde Röhre der Druck in dem weiteren Theile ein geringerer ist als in dem oberen engeren.

Strömt z. B. Wasser durch das conische Rohr, Fig. 94 (a. f. S.), so ist der Druck in Theil

[1]) Bezüglich anderer Modificationen der Jagn'schen Pumpe vergleiche: A. E. Foote, Sill. Am. J. [3] 360; Ann. Chem. **4**, 253; O. Bach, J. pr. Chem. [2] **11**, 479; Dingl. pol. J. **217**, 504. — [2]) Diese Pumpen werden vom Mechaniker Paul Böhme in Brünn geliefert.

Fig. 94.



Fig. 95.

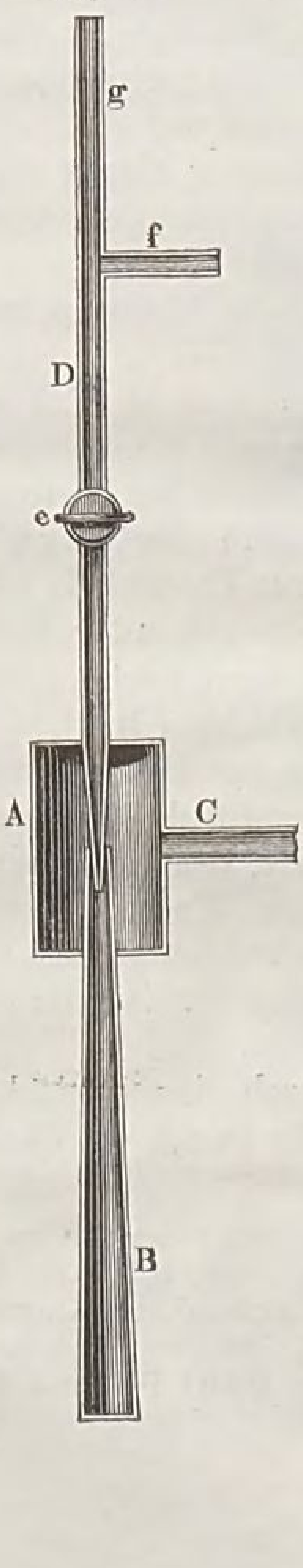
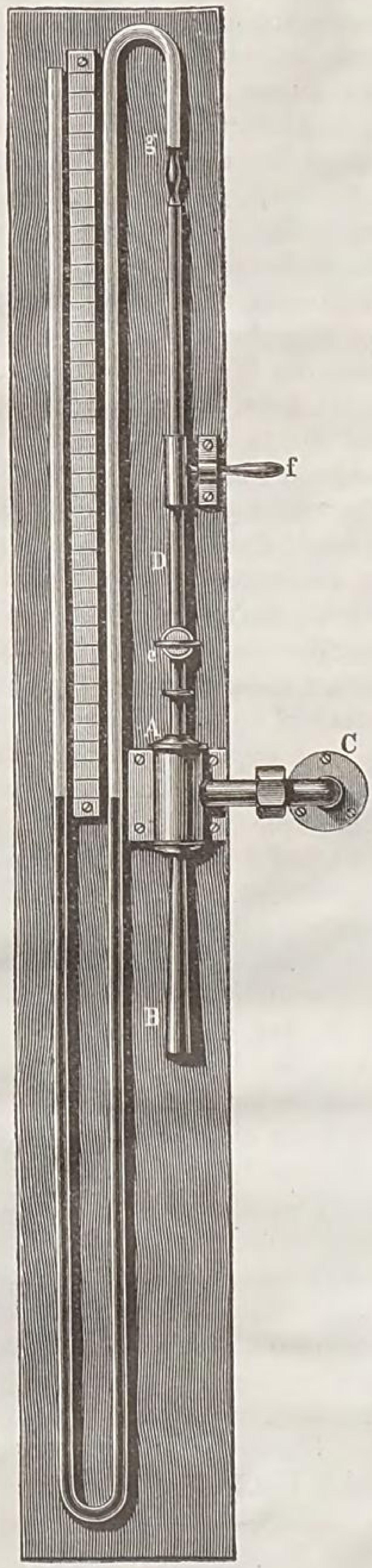


Fig. 96.



A grösser wie in *B*, und es wird deshalb durch das seitliche Rohr *C* Luft eingesogen. Die Grösse des Druckabfalls im untern Rohr ist abhängig von der Geschwindigkeit des Wasserstrahls und von der Richtung des seitlichen Rohres. Je mehr dies in der Richtung des Wasserstrahls selbst liegt, desto grösser ist die Wirkung der Pumpe. Es ist deshalb am zweckmässigsten, wenn das Rohr *C* nicht seitlich angebracht ist, sondern wie bei der Pumpe, Fig. 95, direct in das conische Rohr mündet.

Auf dieses Princip haben Christiansen[1]), Schober[2]), Arzberger und Zulkowsky und Andere Pumpen gegründet. Dieselben werden Pressions- oder Wasserstrahlpumpen genannt und beanspruchen, wie aus dem Vorhergehenden folgt, kein Gefälle unter sich wie die Bunsen'schen Pumpen, setzen aber eine Hochdruckwasserleitung, also ein oberes Gefälle, voraus.

Von den zahlreichen Formen derselben ist eine der bequemsten und praktischsten die von Arzberger und Zulkowsky[3]), welche in Figur 95 und 96 abgebildet ist. Sie ist aus Messing hergestellt und auf einem Holzbrett-

[1]) Pogg. Ann. **146**, 155; Dingl. polyt. J. **205**, 190. — [2]) Himly, Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1873, 1401; Schober, Zeitschr. analyt. Chem. 1878, 177. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **176**, 327.

chen entsprechend befestigt. *A* ist ein cylindrisches Gefäss, in welches das nach unten sich erweiternde Rohr *B* (der Diffuseur) bis zur Mitte hineinragt. Der Wasserzufluss geschieht von der Seite her durch das Rohr *C* und wird durch einen zur linken oder rechten Seite dieser Pumpe an der Mauer befestigten Wasserhahn regulirt. *D* ist ein Rohr, welches in eine feine Spitze ausgeht, damit der Querschnitt des Diffuseurs nur unbedeutend verringert wird und taucht in denselben 1 bis $1^1/_2$ mm ein. An diesem Rohr *D* ist ein Hahn *e* und weiter oben das kurze Seitenrohr *f* angebracht, welch letzteres durch einen Kautschukschlauch mit dem zu evacuirenden Gefäss in Verbindung gesetzt werden kann. Bei *g* wird das Rohr *D* mit dem Manometer durch ein Stück Kautschukschlauch verbunden. Leitet man Wasser ein, so wird die Luft angesogen und entweicht mit demselben durch den Diffuseur in feinen Bläschen. Die Grösse der Luftverdünnung hängt ganz von dem Drucke des zufliessenden Wassers ab und es lässt sich daher durch entsprechende Druckregulirung vermittelst des Wasserhahns jeder Grad der Luftverdünnung bis zu der durch die Tension des Wasserdampfes unübersteiglichen Grenze erreichen. Die Pumpe evacuirt einen Raum von 1 Liter etwa in 48 Secunden. Bei dem Gebrauch derselben sind vor allem folgende Regeln zu beachten:

1) Es soll während des Evacuirens niemals der Wasserhahn geschlossen werden, es sei denn man hätte vorher den Lufthahn geschlossen.

2) Es soll nach beendeter Evacuirung immer zuerst der Lufthahn und dann der Wasserhahn geschlossen werden. Hierdurch wird das Zurücksteigen des Wassers verhindert. Wird die Pumpe ausser Thätigkeit gesetzt, so fliesst das in dem Gefäss *A* befindliche Wasser ab, indem von unten durch den Diffuseur Luft eintritt. Oeffnet man danach den Lufthahn, so tritt auch in das evacuirte Gefäss Luft ein[1]).

Eine etwas andere ebenfalls sehr zweckmässige Form dieser Pumpe ist von H. Fischer[2]) angegeben worden und durch die Abbildung Fig. 97 (a. f. S.) wohl verständlich. Das Wasser tritt bei *A* ein und strömt dann in den Diffuseur *D*, während die Luft durch *B* aufgesogen wird. Das Quecksilbermanometer ist durch ein Metallmanometer ersetzt und dadurch der ganze Apparat sehr handlich und leicht anzubringen[3]). Um bei Druckschwankungen in der Wasserleitung ein Zurücksaugen des abfliessenden Wassers in das Vacuum zu verhindern, werden in neuester Zeit an diesen Pumpen Rückschlagventile angebracht[4]).

Eine sehr einfache Pressionspumpe hat auch Linnemann[5]) angegeben. Die ganze Pumpe besteht aus nichts anderm, als aus einem zweckmässig gebohrten messingenen Wasserlaufhahn, dessen Bohrungen und Dimensionen Fig. 98 (a. f. S.) zeigt. Der Hahn besitzt eine conische Bohrung *c* für den Wasserdurchfluss, deren engere Oeffnung 1 mm beträgt. Der Axenwinkel des Conus beträgt 1^0. Die Länge des Conus, dem Durchmesser des Hahnes entsprchend, ist circa 10 mm. Seitlich oben, etwa in einem

[1]) Diese Pumpe kann von dem Mechaniker Paul Böhme in Brünn bezogen werden.

[2]) Dingl. polyt. J. **221**, 136; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 747.

[3]) Der Apparat ist von der Firma Dreyer, Rosenkranz & Droop in Hannover für 17·5 Mark, mit Vacuummeter für 30 Mark zu beziehen.

[4]) Dingl. polyt. J. **225**, 125. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **177**, 295.

Abstande von $^1/_2$ mm, mündet eine feine Bohrung *b* in den Conus, durch welchen das Saugen stattfindet. Die Saugröhre steht in Verbindung mit einem an passender Stelle auf dem Umfange des Hahnes angebrachten

Fig. 97.

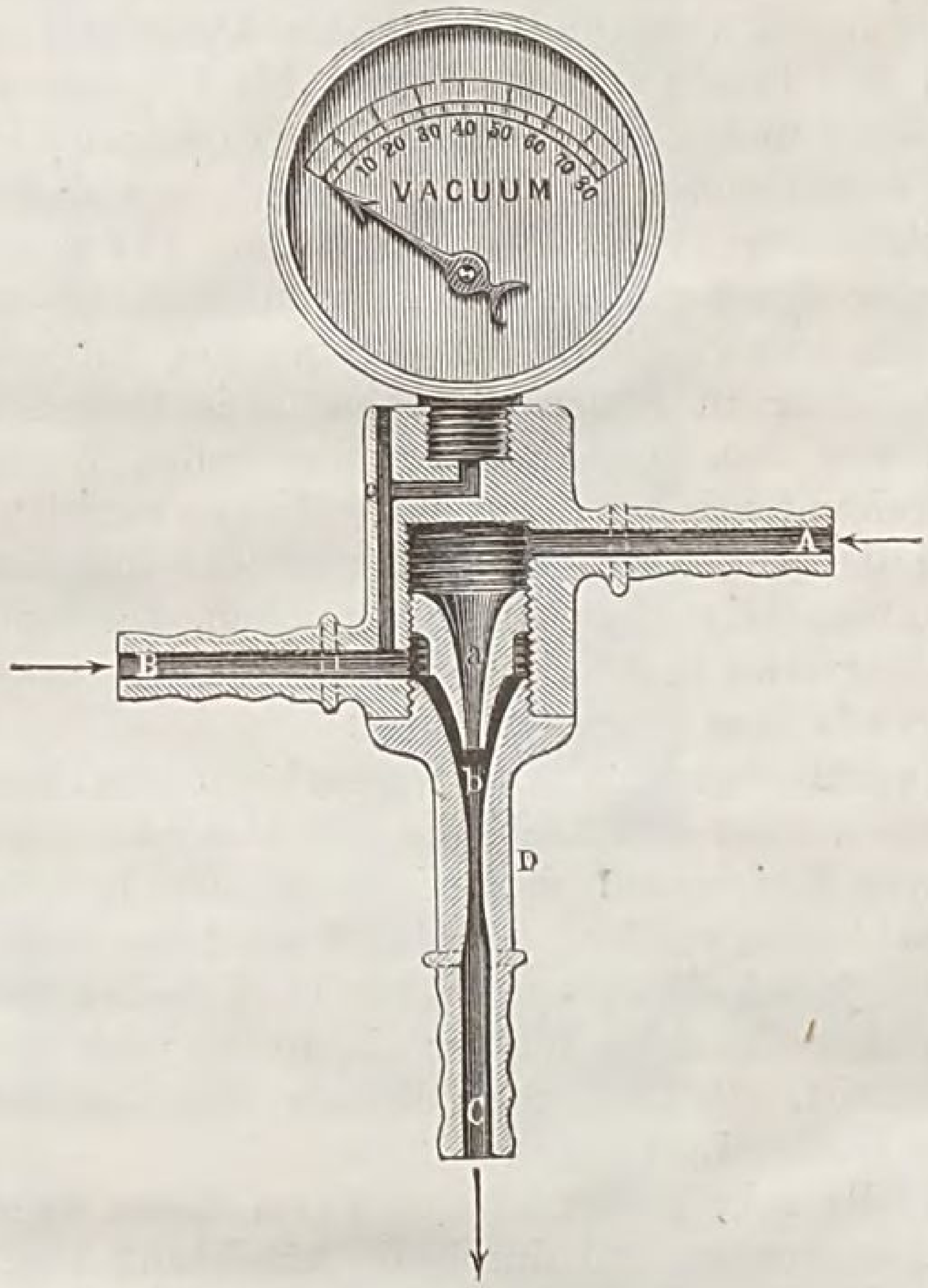


Fig. 99.

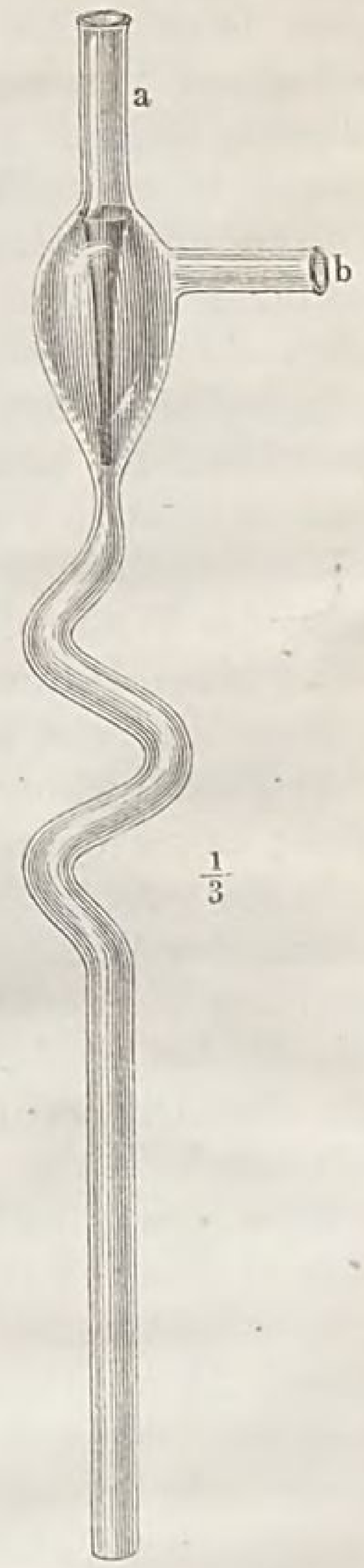
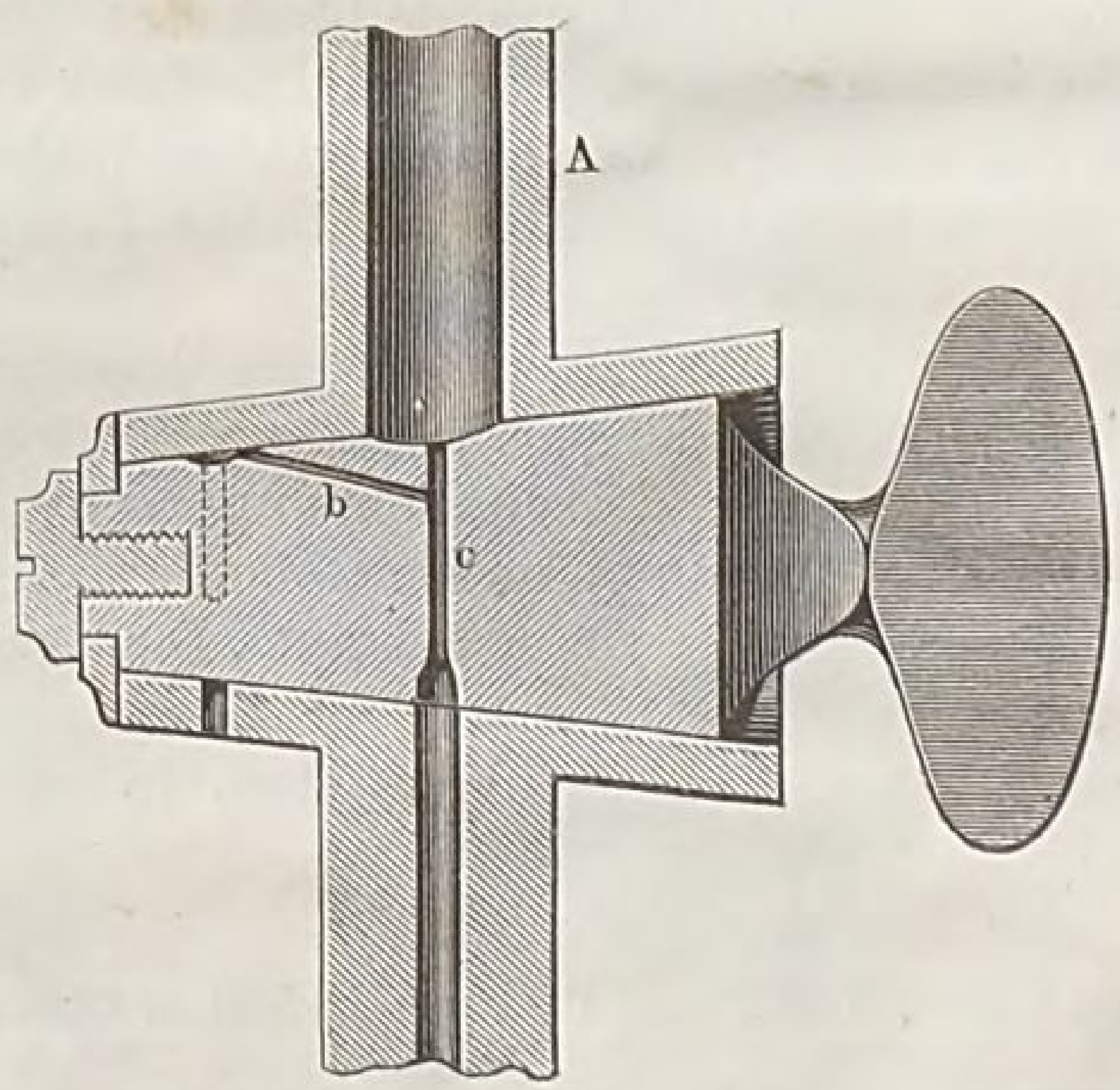


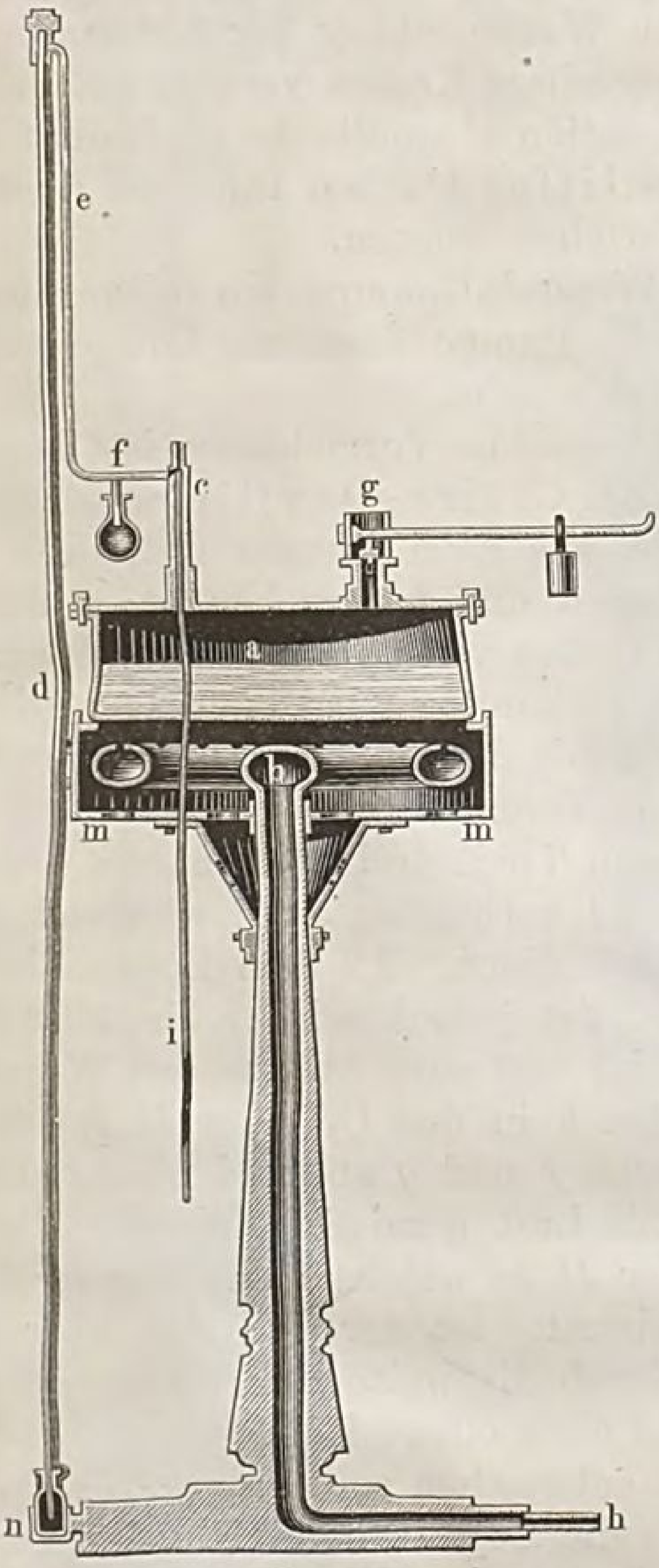
Fig. 98.



Vierteleinschnitt, welcher die Verbindung der Saugröhre mit einer Ansatzröhre resp. auch mit Manometer und Wassersack herstellt. Diesem Einschnitt gegenüber befindet sich ein zweiter Vierteleinschnitt, welcher eine Verbindung des Vacuums mit der äusseren Luft durch eine im Lager des Hahnes befindliche Bohrung gestattet. Der Hahn hat eine Viertelumdrehung und functionirt, wie folgt. Oeffnet man den Hahn, so fliesst das Wasser durch den Conus und das

circa 100 mm lange Stück 2 mm weiter cylindrischer Bohrung, das Saugen findet statt, und in wenig Augenblicken ist ein bis auf die Tension des Wasserdampfes entleertes Vacuum geschaffen. Dreht man nun den Hahn bis auf die Hälfte der Viertelstellung zurück, so wird zugleich der Wasserabfluss und das Vacuum gesperrt, stellt man ihn ganz auf die Viertelstellung zurück, so bleibt der Wasserabfluss gesperrt, aber man kann nach Belieben Luft in das Vacuum eindringen lassen.

Fig. 100.



Eine ebenfalls sehr einfache, ganz aus Glas bestehende Wasserstrahlpumpe ist von Geissler hergestellt. Dieselbe ist in Figur 99 abgebildet und wohl ohne Weiteres verständlich. Das Wasser strömt bei *a* ein und die Luft wird bei *b* angesogen. Diese Pumpe ist sehr billig und besonders anwendbar, wenn es sich nicht um Herstellung eines völligen Vacuums, sondern nur um Herstellung eines mehr oder weniger luftverdünnten Raumes, oder um Aspiration handelt [1]).

Eine auf das nämliche Princip sich gründende Dampfstrahlpumpe hat N. Teclu [2]) construirt. *a*, Fig. 100, ist ein kleiner Dampfkessel, auf etwas über eine Atmosphäre geprüft, welcher 1·5 Liter Wasser (hinreichend für 8 bis 10 Stunden) fasst. Auf dem Stativ *m* ist dieser über einem Gasofen *b* angebracht, in welchen das Leuchtgas bei *h* eingeleitet werden kann. Der Dampfkessel ist mit einem gewöhnlichen Sicherheitsventil *g* (durch welches auch das verdampfte Wasser ersetzt werden kann) und Wasserstandzeiger versehen, ferner mit dem Dampfstrahlrohr *c*. Dieses ist aus Messing und besteht aus zwei Röhren, die sich nach unten erweitern und ähnlich wie die Röhren *a* und *b*, Fig. 97, über einander gestellt sind. Das Rohr *a* sitzt mit dem unteren weiteren Theil auf dem Dampfkessel und der Dampf strömt aus der engen Oeffnung in das Rohr *b* ein,

[1]) Ueber andere Formen von Wasserluftpumpen vgl.: J. W. Swan, Chem. News, **36**, 95; E. Rennard, Russ. Zeitschr. Pharm. **16**, 673; P. Cassamajor, Am. Chemist. **4**, 361; **5**, 438; **6**, 122; Chem. News. **32**, 33, 45, 183; O. Knoblauch, Zeitschr. analyt. Chem. 1875, 168; H. C. Buck, Am. Chemist. **6**, 371; C. Bulk, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1871 und 1898; W. Jesse Lowett, Chem. News, **29**, 209; R. H. Richards, Sill. Am. J. (3) **8**, 412; Chem. News. **22**, 7; L. de Koninck, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 286.

[2]) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **8**, 174.

welches *a* mit dem erweiterten Theil unten luftdicht umschliesst. In diesen erweiterten Theil, also etwa bei *B* (Fig. 97), mündet seitlich das Saugrohr *i* (Fig. 100) und das Rohr *f*, welches vermittelst der Röhre *e* die Verbindung mit dem Manometer herstellt. Das Dampfstrahlrohr hat eine Ausflussöffnung *b* von 1·5 mm im Durchmesser und eine Höhe von 17 mm, das in dieses mündende Rohr *a* einen Durchmesser von 1 mm und an der Erweiterung beider ist der Durchmesser der Röhre 10 mm. Die Pumpe evacuirt bis auf 21 mm, wenn der Dampfdruck gleich dem Atmosphärendruck ist und erscheint bei Mangel einer Wasserleitung für Laboratorien sehr geeignet, da ihre Anschaffung nur geringe Kosten verursacht. Eine andere Luftpumpe, bei welcher die Evacuation ebenfalls durch Dampf bewirkt wird und die auf dem Princip des Giffard'schen Injectors beruht, ist schon früher von C. Draper[1]) beschrieben worden.

Ebenso wie sich vermittelst einer Wasserluftpumpe ein luftverdünnter Raum erzeugen lässt, kann eine solche Pumpe auch zur Compression von Luft und dadurch als Gebläse benutzt werden.

Eine zu diesem Zweck vielfach gebrauchte Vorrichtung ist das in Fig. 101 abgebildete, von Jamin und St. Claire-Deville construirte Wassertrommelgebläse. Dasselbe besteht aus zwei kurzen Cylindern *A* und *B*, von denen jeder mit einer Röhre *a* und *b* versehen ist; *a* bleibt offen oder ist mit einem zu evacuirenden Gefäss verbunden, während *b* mit einer Wasserleitung oder einem Reservoir verbunden wird. Aus dem Cylinder *A* gehen zwei Röhren *c* und *d* in die mit dem Cylinder *B* verbundenen weiteren Röhren *f* und *g* bis zu deren Verengerung.

Ein grosser Cylinder *D* hat am oberen Theil drei Röhren, von denen zwei mit den sehr langen Röhren *h* und *i* verbunden sind, während die dritte mittlere *k* zur Ausströmung der Luft dient. An dem Boden dieses Cylinders befindet sich eine weite Röhre, die jedoch wieder bis über die halbe Höhe des Cylinders hinaufgebogen ist und zum Abfluss des Wassers dient. Wird nun Wasser durch die Röhre *b* in den Cylinder *B* geleitet, so fliesst dasselbe durch die weiten Röhren *f* und *g* ab, und nimmt Luft aus den Röhren *c* und *d* mit. Dieses mit Luft gemischte Wasser fliesst durch die Röhren *h* und *i* in den Cylinder *D*, in welchem das Wasser den unteren, die Luft den oberen Theil einnimmt. Ist der Cylinder über die Hälfte mit Wasser gefüllt, so fliesst es durch die weite Röhre ab. Damit diese nicht als Heber wirkt, ist bei *i* das oben offene Rohr *n* angebracht. Wird die Röhre *k*, aus welcher die Luft entweichen soll, ganz oder theilweise geschlossen, dann comprimirt sich die Luft in dem Cylinder. Der richtige Effect wird theils durch Regulirung des Wasserzuflusses und theils durch grössere senkrechte Entfernung der Röhren *h* und *i* von dem Cylinder *B* erzielt [2]).

Bei diesem Wassertrommelgebläse ist das Princip der Bunsen'schen Pumpe zum Einführen der Luft in den Cylinder *D* angewandt. Statt derselben kann man auch jede andere Wasserluftpumpe benutzen. Sehr zweckmässig ist dazu die von Arzberger und Zulkowsky S. *249* beschriebene. Es ist dabei einfach das conische Rohr *B* (Fig. 95) statt der beiden Röhren *h* und *i* in den Blechcylinder einzusetzen.

[1]) Phil. Mag. (4) **39**, 335. — [2]) Dieses Gebläse ist von C. Desaga in Heidelberg zu beziehen.

Fig. 101.

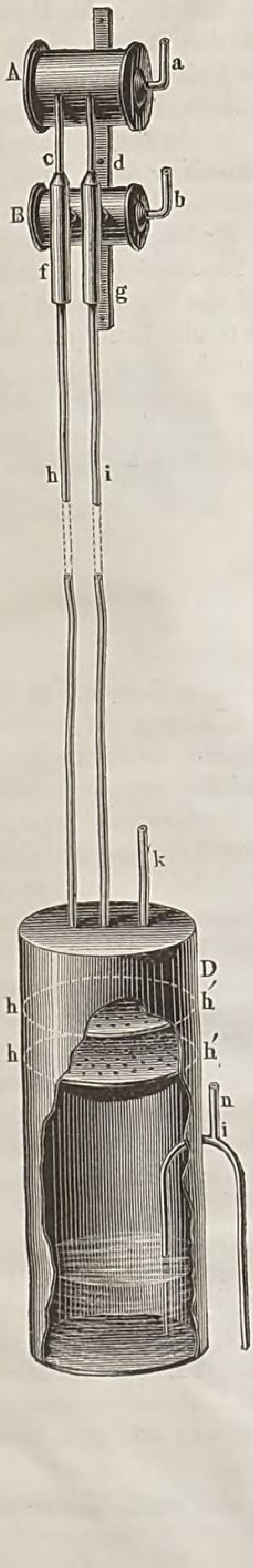


Fig. 102.

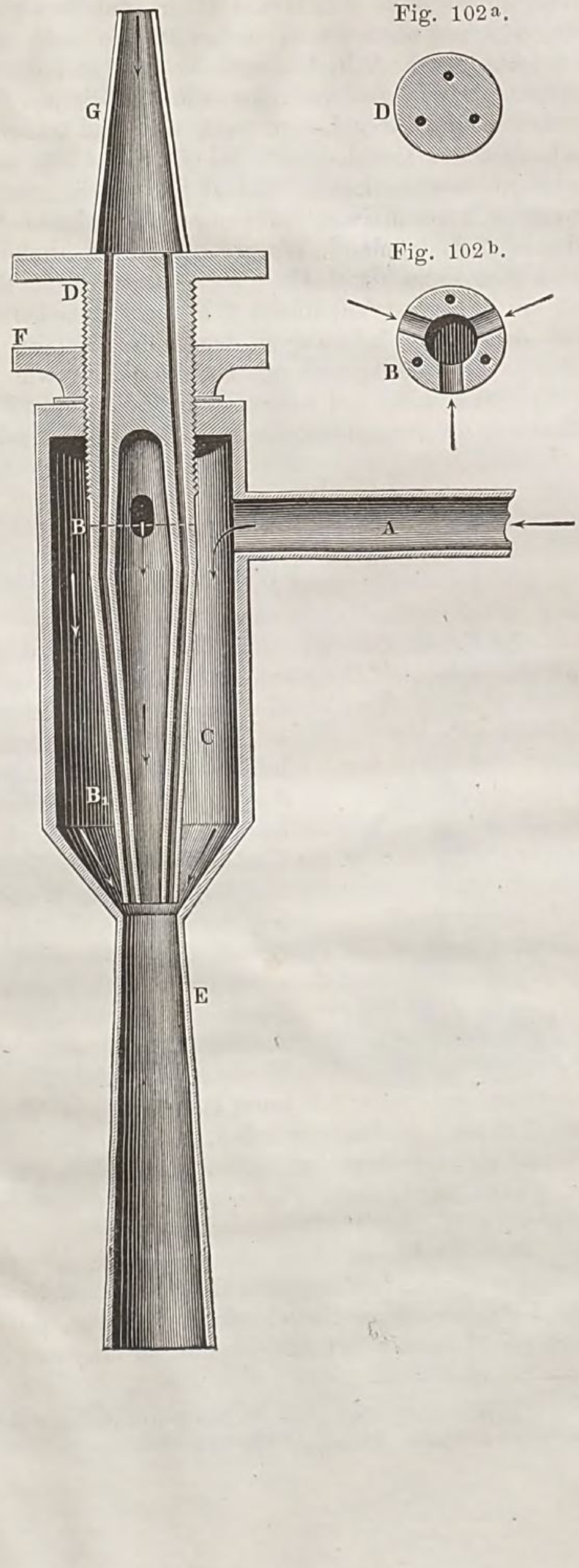


Fig. 102 a.

Fig. 102 b.

Ein sehr zweckmässiges Wassergebläse, namentlich für Blasetische, ist von v. Babo [1]) construirt und in Fig. 102 (a. v. S.) abgebildet. Das Wasser tritt durch A in den Raum C ein und fliesst durch das conische Rohr E ab, welches oben 5 mm unten 10 mm weit ist. In das Gefäss C ist das conische Rohr, $B B_1$ [2]) eingeschraubt, und durch die Contremutter F vermittelst einer Lederscheibe ein luftdichter Verschluss hergestelt. Die Schraube ist ihrer Länge nach mit drei feinen Durchbohrungen versehen, wie dies der Durchschnitt bei D, Fig. 102^a, zeigt, durch welche Luft aufgesogen werden kann. Bei B hat die Schraube drei zu ihrer Längsrichtung senkrechte Durchbohrungen (Durchschnitt bei B, Fig. 102^b), so dass das in A einströmende Wasser durch diese auch in das Innere des Rohres BB_1 eintreten kann. Auf diese Weise tritt in das Rohr E ein Wasserring durch C, ein Wasserstrahl durch BB_1 und zwischen beiden ein Luftring durch die drei Durchbohrungen der Schraube ein. Dadurch wird eine grosse Menge Luft mitgerissen, welche dann wie vorher in den Cylinder D (Fig. 101 a. v. S.) mit sammt dem Wasser eintritt. Um ein Ueberspritzen des Wassers zu vermeiden, sind die durchbohrten Blechscheiben $h h'$ eingesetzt.

Filtration unter Druck.

Zu diesem Zweck verschliesst man einen dickwandigen Kolben, Fig. 103, mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropf, durch dessen eine Bohrung ein kurzes rechtwinklig gebogenes Glasrohr K geht, welches den Kolben mit einer der vorhin beschriebenen Wasserluftpumpen in Verbindung setzt und dessen andere Bohrung einen Trichter aufnimmt, so dass der Stiel 5 bis 8 cm tief durch den Pfropfen hindurchgeht. Der Trichter muss in einem Winkel von 60⁰ geneigte Wandflächen besitzen und völlig frei von Unebenheiten und Ausbauchungen sein. Damit das Filter nicht durch den Druck zerrissen wird, ist in die Spitze des Trichters ein kleiner äusserst dünnwandiger Platintrichter eingesetzt, dessen Wände aufs genaueste dieselbe Neigung besitzen wie der Glastrichter. Das Papierfilter muss in bekannter Weise aufs sorgfältigste so in den Trichter gebracht werden, dass es nach Benutzung der Wandflächen überall anliegt ohne Luftblasen unter dem Papier zu zeigen.

Fig. 103.



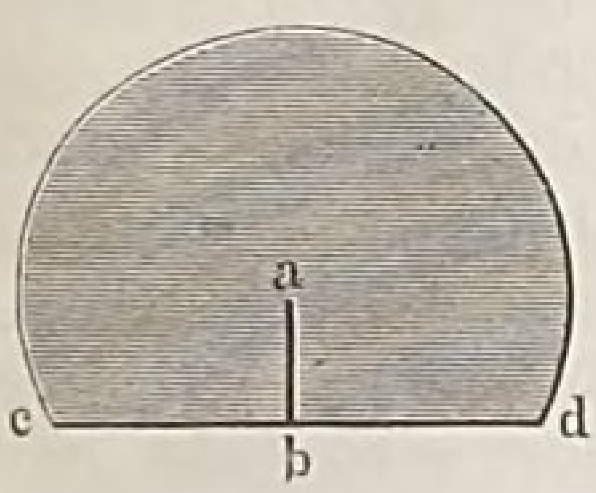
Um den kleinen Platintrichter herzustellen, verfährt Bunsen [3]) in folgender Weise:

Man lackt in dem sorgfältig ausgewählten Glastrichter ein den Wänden genau anliegendes Filter von Schreibpapier an seinem obern Rande mit einigen Siegellacktropfen fest, durchtränkt dasselbe mit Oel und giesst es mit Gypsbrei, in den, so lange er noch flüssig ist, eine kleine

[1]) Privatmittheilung. — [2]) Das Schraubengewinde hat eine Weite von 1·5 cm. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **148**, 274.

Handhabe gesteckt wird, aus. Nach einigen Stunden lässt sich der von dem geölten Papier umgebene, dem Trichter genau entsprechende Gypsconus an der Handhabe herausnehmen. Derselbe wird nun mit seiner abermals aussen geölten Papierhülle in ein 4 bis 5 cm hohes mit Gypsbrei ausgefülltes Tiegelchen gesteckt, nach dem Erhärten des Gypsbreis wieder entfernt und alles den Gypsgüssen anhängende Papier abgenommen und nöthigenfalls durch Abreiben mit dem Finger beseitigt. Man erhält auf diese Weise einen massiven Conus und einen Hohlconus, die genau in einander passen und dem Neigungswinkel der Wände des Glastrichters auf das Vollkommenste entsprechen. Um mit Hülfe derselben das Platintrichterchen anzufertigen, schneidet man das in Fig. 104 in natürlicher Grösse abgebildete Stück Platinblech, von dem 1 qcm etwa 0·154 g wiegt, aus und macht mit der Scheere vom Centrum *a* aus senkrecht auf die Sehne *c d* den Einschnitt *a b*. Nachdem das Platinblech durch Ausglühen in einer Lampenflamme weich gemacht, legt man den massiven Gypsconus so an dasselbe, dass dessen Spitze sich bei *a* befindet, drückt den Lappen *a b d* der Gypsfläche genau an und wickelt den übrigen Theil des Platinblechs so dicht als möglich anschliessend um den Conus. Man vollendet die richtige Form, indem man das Trichterchen nach dem abermaligen Ausglühen dem Gypsconus wieder mit der Hand anschmiegt, und diesen mit dem darauf stehenden Platintrichter in den Hohlconus unter festem Andrücken eindreht.

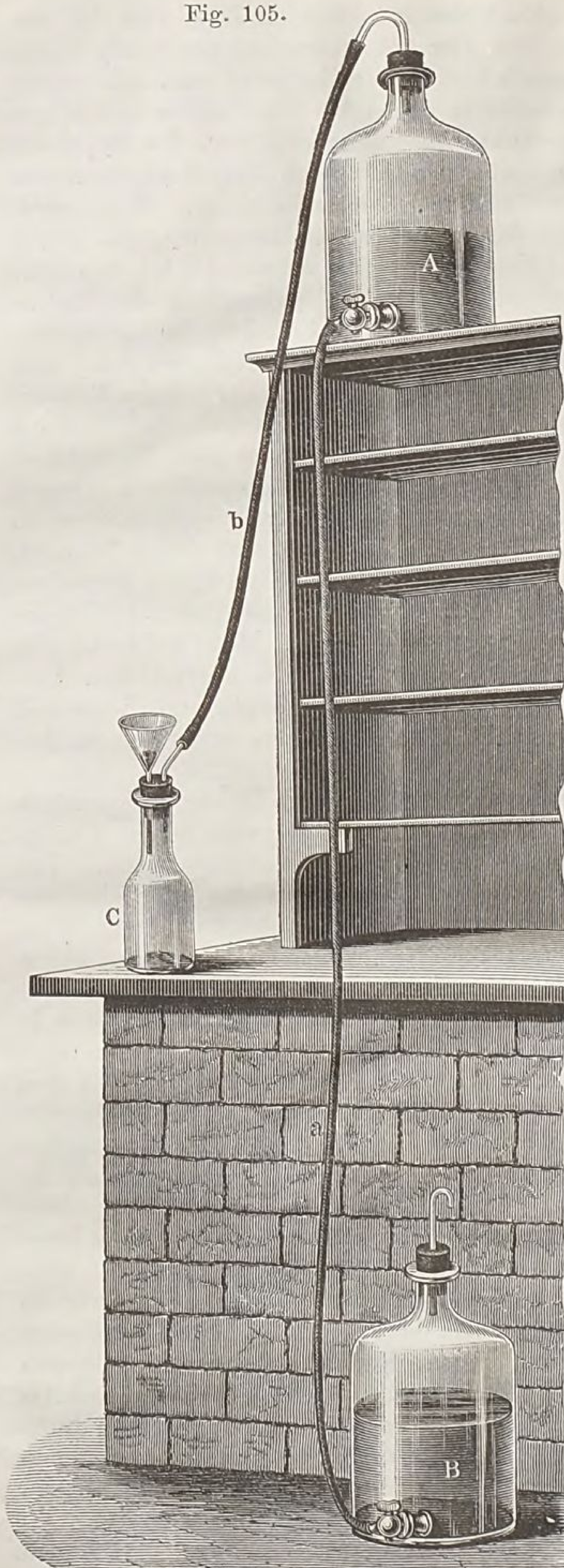
Fig. 104.



Der Platintrichter, welcher in seiner Spitze keine Licht durchlassende Oeffnung zeigen darf, besitzt schon ohne alle Löthung eine solche Festigkeit, dass man ihn unmittelbar zu allen Zwecken benutzen kann. Von noch grösserer Festigkeit erhält man ihn, wenn man das über einander liegende Platinblech an einer einzigen Stelle des Randes mit einem Körnchen Gold und Borax an einander löthet. Hat sich die Gestalt dabei etwas verändert, so stellt man sie durch nochmaliges Eindrehen des Trichterchens in die Gypsform wieder her. Beim Gebrauch wird der Platintrichter in die Spitze des Glastrichters gebracht, das Papierfilter ganz in gewöhnlicher Weise trocken eingesetzt, nach dem Befeuchten durch Andrücken mit dem Finger von Luftblasen befreit und zum vollständigen Anliegen gebracht. Die so eingesetzen Filter ertragen, wenn man sie mit einer Flüssigkeit gefüllt hat, den vollen Druck einer ganzen Atmosphäre, ohne jemals zu zerreissen und der Zwischenraum, welchen die dicht über einander liegenden Wände des Platintrichterchens lassen, reicht vollkommen hin, einen kräftigen continuirlichen Wasserstrahl Durchgang zu verstatten.

Den vorhin beschriebenen Filterkolben stellt man zweckmässig in einen Becher von Blech oder Porcellan, wie das Fig. 105 (a. f. S.) zeigt, dessen conische Verengung innen mit drei dicken abwärts laufenden Tuchlappen oder Kautschukstreifen beklebt ist. Zur Ausführung der Filtration wird der Schlauch *K* mit der Luftpumpe verbunden, nachdem man zuvor den Lufthahn geöffnet und das vollkommen an der Trichterwandung anliegende befeuchtete Filter mit Flüssigkeit gefüllt hat. Die über dem Niederschlage befindliche, aus dem Becherglase, wie gewöhnlich zuerst aufgegossene klare Flüssigkeit läuft schon nach wenigen Augenblicken in einem

Fig. 105.



continuirlichen Strahl ab, so schnell oft, dass man mit dem Nachgiessen zu eilen hat, um das Filter stets vollgefüllt zu erhalten, was so viel als möglich geschehen muss. Ist die Fällung übergespült, so geht der Wasserstrahl nach und nach in einen Tropfenstrahl über, während das Manometer nicht selten bis zu einem ganzen Atmosphärendruck steigt. Man kann das Filter, und dies ist selbst zu empfehlen, bis auf 1 mm unter den Rand mit Niederschlag füllen; letzterer wird bald durch den schon bei der Filtration wirkenden Druck zu einer dünnen Lage zusammengepresst und dabei von Sprüngen durchzogen. Sobald die Flüssigkeit abgetropft ist und die ersten Spuren der Sprünge sichtbar werden, ist der Niederschlag so fest an das Filterpapier angesogen, dass er von vorsichtig zugegossenem Wasser nicht mehr aufgerührt wird. Die Auswaschung vollführt man dadurch, dass man den Trichter bis 1 cm über den Filterrand mit vorsichtig von der Seite zugegossenem Wasser anfüllt, wozu man sich keiner Spritzflasche, sondern eines kleinen Gefässes mit offenem Ausguss bedient. Ist die Auswaschung nach einer bis vier solcher Anfüllungen und die Abtropfung nach einigen Minuten vollendet, so lässt sich das in Folge der Auspressung unter hohem Druck schon halb

trockene Filter sogleich aus dem Trichter nehmen und ohne weiteres Trocknen mit dem darauf befindlichen Niederschlage im Tiegel glühen (vergl. S. 197).

Ausserordentlich werthvoll sind die Wasserluftpumpen zur Trennung von Niederschlägen oder krystallinischen Ausscheidungen von syrupdicken Mutterlaugen. Man setzt dazu statt eines Trichters ein cylindrisches Gefäss auf den Filterkolben, in dessen schwach conisch zulaufenden untern Theile ein ungefähr 1 bis 2 mm dickes mit biegsamem langfaserigem Asbest wasserdicht eingesetztes Scheibchen von künstlichem Bimsstein, wie er zum Poliren gebraucht wird, sich befindet. Ist die abzusaugende Substanz hygroskopisch, so verschliesst man den Cylinder mit einem Kork, in welchen ein Chlorcalciumrohr eingesetzt ist.

Statt der S. *241* u. ff. beschriebenen Wasserluftpumpen kann man sich zur beschleunigten Filtration auch eines einfachen Aspirators bedienen, wie ihn Fig. 105 darstellt. *A* und *B* sind zwei gleich grosse, etwa 2 bis 4 Liter fassende, dicht über dem Boden mit einem Hahn zur Regulirung des Wasserabflusses versehene Flaschen, deren eine *A* mit Wasser gefüllt ist. Wird *A* möglichst hoch, z. B. auf dem Repositorium des Arbeitstisches, *B* möglichst tief, z. B. auf den Fussboden gestellt, so bewirkt das bei geöffneten Hähnen durch das Kautschukrohr *a* abfliessende Wasser eine Luftverdünnung in der obern Flasche. Um diese zum Filtriren zu benutzen, braucht man nur die obere Flasche mit dem Filterkolben *C* durch ein Kautschukrohr *b* in Communication zu setzen.

Spectralanalyse [1]).

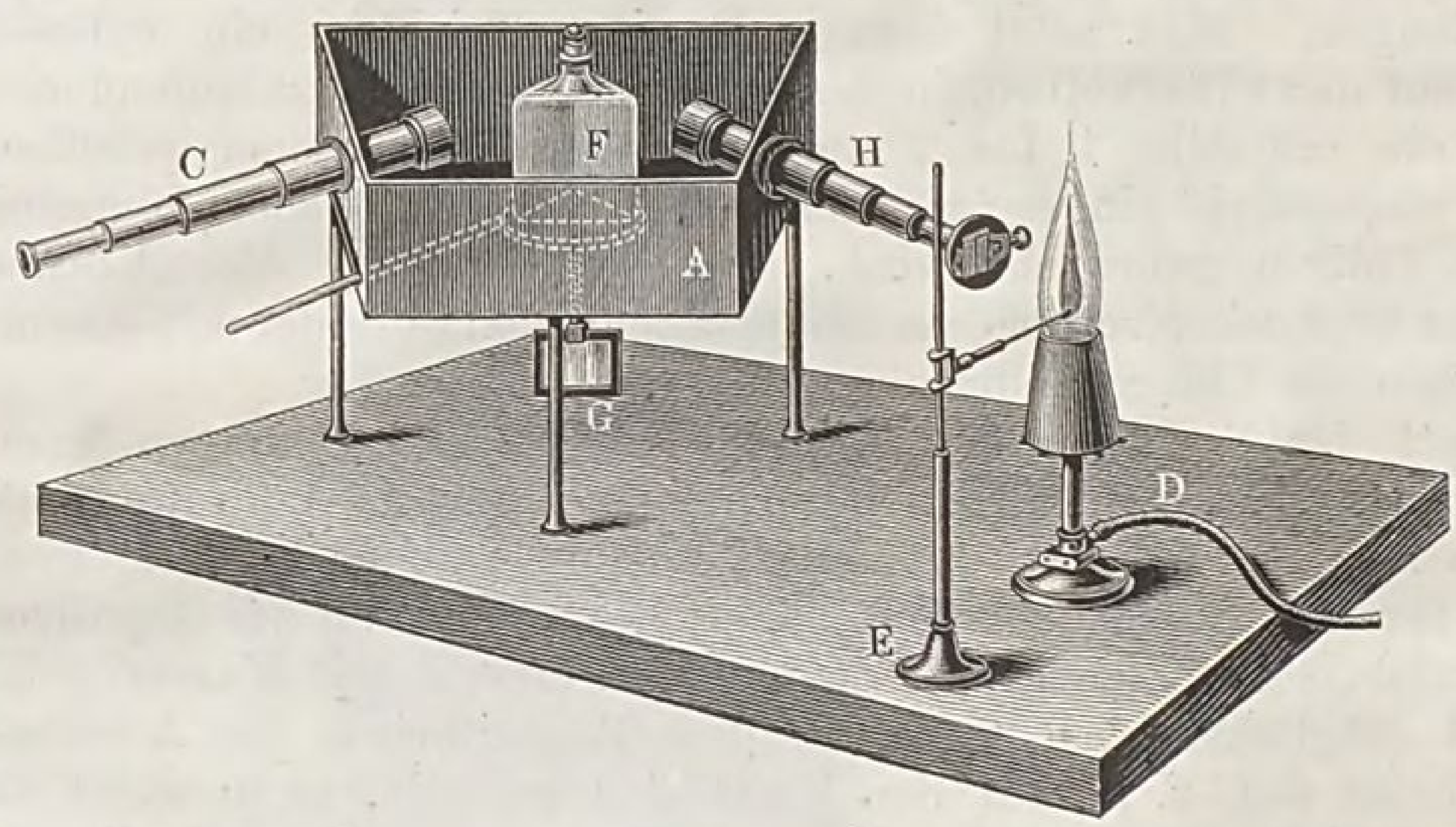
Die einfachste Form eines Spectralapparates, wie sie zuerst von Bunsen und Kirchhoff angewandt wurde und wie sie noch jetzt in Laboratorien häufig gebraucht wird, stellt Fig. 106 (a. f. S.) dar. In dem Kasten *A* befindet sich ein Glasprisma *F* (dasselbe ist mitunter auch hohl und mit Schwefelkohlenstoff gefüllt) und durch die Wand desselben geht das Teleskop *C* und die Röhre *H*, welche eine Sammellinse enthält und mit einer Platte, welche mit einem feinen Spalt versehen ist, verschlossen ist. Der Körper, welcher spectralanalytisch untersucht werden soll, wird an dem Oehr eines feinen Platindrahtes in die nichtleuchtende Bunsen'sche Gasflamme *D* gebracht; das Licht fällt durch den Spalt auf das Prisma und wird da gebrochen oder in seine verschiedenen Strahlen aufgelöst; dieselben treten in das Fernrohr ein, welches sie vergrössert auf die Netzhaut unseres Auges wirft.

Eine vollkommnere Form des Spectralapparates, wie sie von Steinheil in München angefertigt wird, zeigt Fig. 107 (a. f. S.). Man kann vermittelst dieses Apparates die Spectren zweier Flammen zu gleicher Zeit beobachten,

[1]) Bezüglich der Theorie der Spectralanalyse verweise ich auf den ersten Band dieses Buches, 1. Abth., S. 413. Hier soll lediglich die praktische Handhabung der Spectralapparate beschrieben werden.

von welchen das eine die obere, das andere die untere Hälfte des Gesichtsfeldes einnimmt, so dass man in den Stand gesetzt ist, die Uebereinstimmung oder Verschiedenheit ihrer Linien wahrnehmen zu können. Die

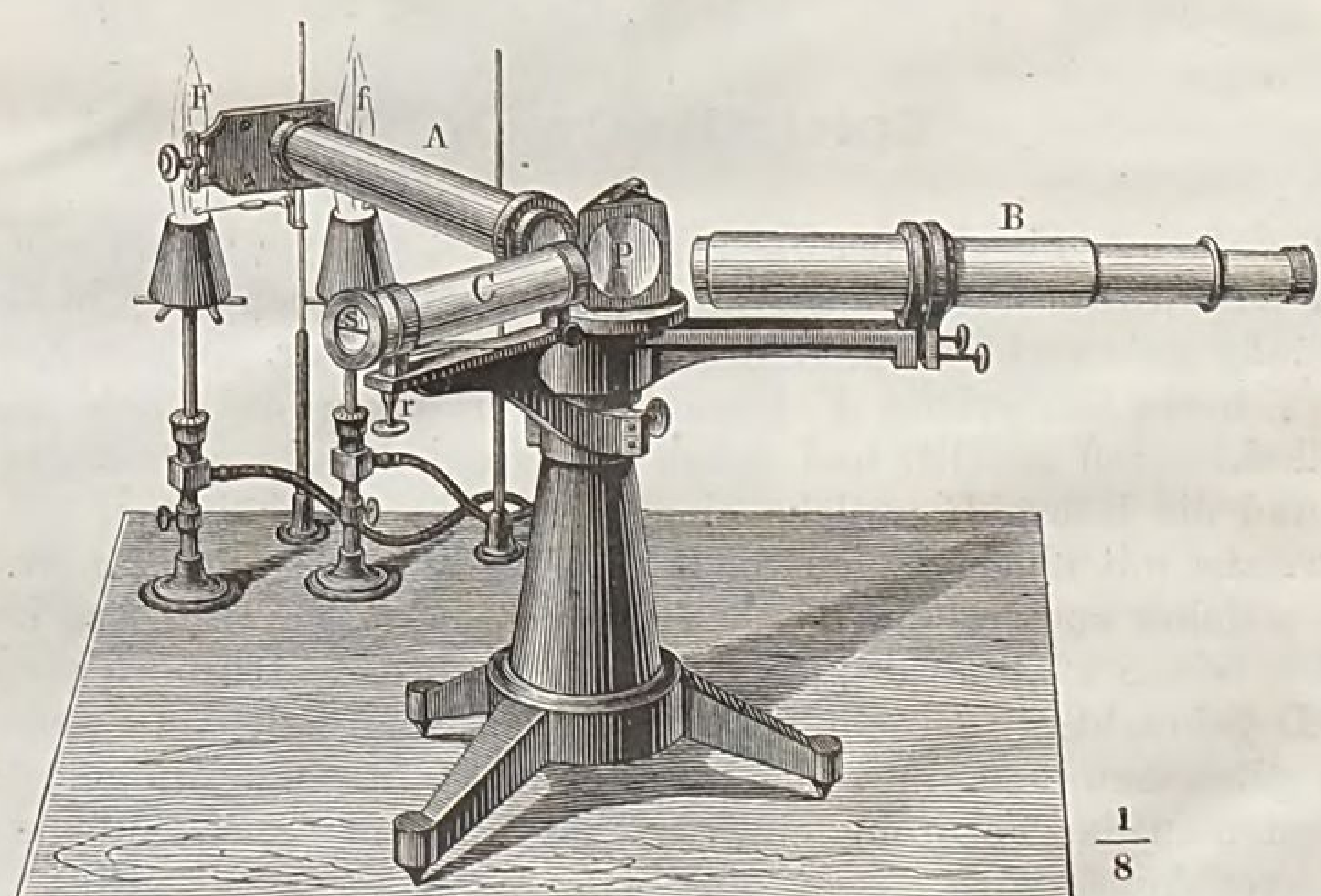
Fig. 106.



Beschreibung und Handhabung des Apparates geben wir mit den Worten von Bunsen und Kirchhoff[1]):

Auf das obere Ende des gusseisernen Fusses ist eine Messingplatte geschraubt, welche das Flintglasprisma P von 60^0 brechendem Winkel und

Fig. 107.



1/8

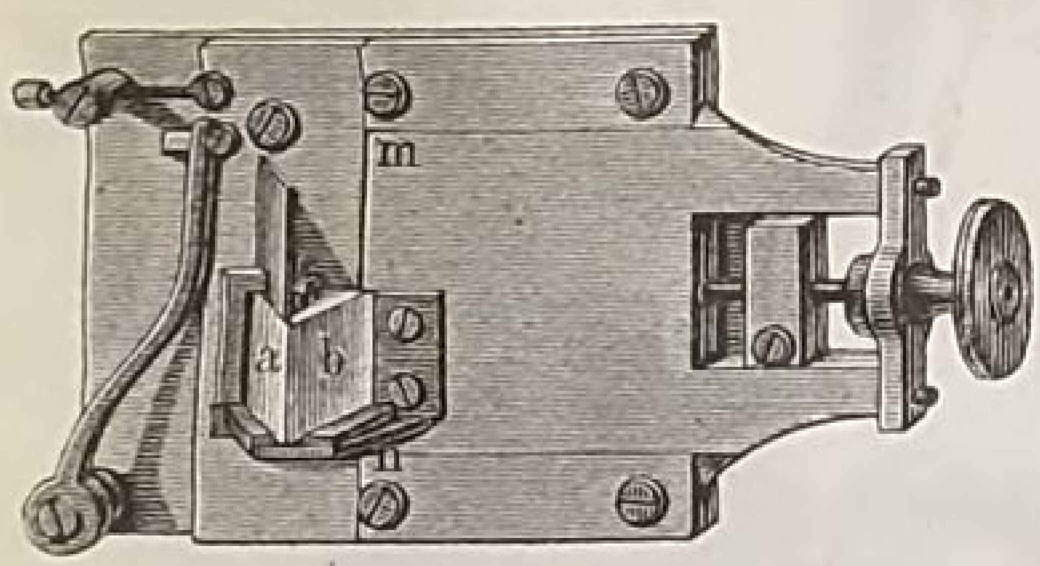
das Rohr A trägt, welches an dem dem Prisma zugewendeten Ende durch eine Sammellinse, an dem anderen durch eine Platte verschlossen ist, die mit einem verticalen Spalt versehen ist. An dem Fusse sind weiter zwei

[1]) Pogg. Ann. **113**, 337.

Arme so befestigt, dass sie um eine Axe drehbar sind, von denen der eine das Fernrohr B von achtfacher Vergrösserung, der andere das Rohr C hält; in dem dem Prisma zugekehrten Ende dieses Rohres befindet sich eine Sammellinse, in dem anderen eine Scala, die durch Reflexion an der vorderen Prismenfläche sich dem durch das Fernrohr blickenden Beobachter zeigt. Die Scala ist eine photographische Abbildung einer Millimeterscala, die auf einer Glasplatte der Camera obscura in dem Maassstabe von $^1/_{15}$ hergestellt ist. Sie ist mit Stanniol so weit gedeckt, dass nur der schmale Streifen, auf dem die Theilstriche und Zahlen sich befinden, sichtbar ist.

Von dem Spalt, der in Fig. 108 in grösserem Maassstabe dargestellt ist, ist nur die obere Hälfte frei, die untere ist gedeckt durch ein kleines, gleichseitiges Glasprisma, das durch totale Reflexion die Strahlen der Lichtquelle f, Fig. 107, durch den Spalt sendet, während die Strahlen der Lichtquelle F frei durch die obere Hälfte desselben treten. Ein kleiner Schirm über dem Prisma hält das Licht von f von der oberen Hälfte des Spaltes ab. Bei dieser Anordnung erblickt der Beobachter von den Spectren der beiden Lichtquellen das eine unmittelbar über dem anderen und urtheilt mit Leichtigkeit über die Uebereinstimmung oder Verschiedenheit der Linien. Das Fernrohr B wird ausserhalb des Apparates so weit ausgezogen, dass man einen sehr weit entfernten Gegenstand deutlich sieht, und dann in den Ring, der dazu bestimmt ist, es zu tragen, eingeschraubt, wozu es nöthig ist, die Schrauben zu lösen. Darauf wird das Rohr A an seinen Ort gebracht, die Axe von B mit der Axe von A ungefähr gleich gerichtet, der Spalt so weit ausgezogen, dass er dem durch das Fernrohr Blickenden deutlich erscheint, und dieses durch die Schrauben, von denen die eine eine Druckschraube, die andere eine Zugschraube ist, gegen seinen Träger so festgestellt, dass die Mitte des Spaltes ungefähr in der Mitte des Gesichtsfeldes sich zeigt. Nun wird das Prisma eingesetzt, nachdem man die Feder entfernt hat. Hat das Prisma seine auf dem Messingtischchen bezeichnete Stellung erhalten, bei der seine brechende Kante in dem durch zwei kleine Leisten gebildeten Winkel sich befindet, so wird jene Feder wieder angeschraubt, welche dazu dient, dem Prisma seine feste Lage zu sichern. Richtet man nun die Axe des Rohres A nach einer hellen Fläche, z. B. nach einer Kerzenflamme, so sieht man das Spectrum dieser in der unteren Hälfte des Fernrohrs B, wenn man dies um einen geeigneten Winkel um die Axe des Fusses gedreht hat, und lässt man auf die Scala, die auf ihm befestigt ist, Licht fallen, so erblickt man in dem Fernrohr B das Spiegelbild dieser Scala, das von der vorderen Fläche des Prismas herrührt. Dieses Spiegelbild bringt man zur vollkommenen Deutlichkeit, indem man die Scala in der Richtung des Rohres C ein- und ausschiebt; durch Drehung um die Axe dieses Rohres macht man die Linie, in der die einen Enden der Theilstriche liegen, parallel mit der Grenzlinie des Spectrums, und durch die Schraube r bringt man beide Linien zum Zusammenfallen.

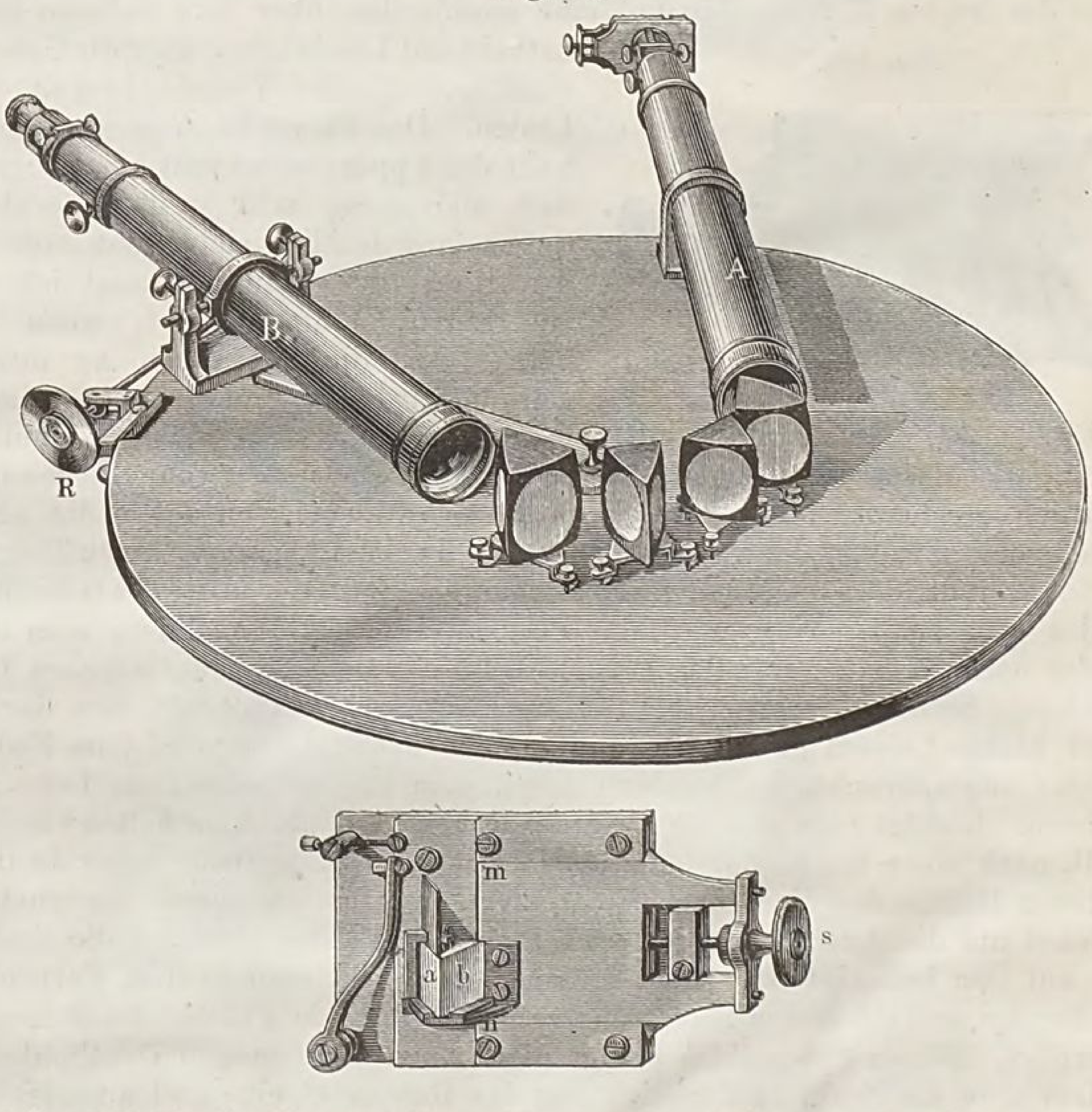
Fig. 108.



Um die beiden Lichtquellen *F* und *f* richtig einzustellen, kann man zwei Methoden benutzen. Die eine beruht auf den hellen Linien, die in dem Spectrum des inneren Kegels der nichtleuchtenden Gasflamme vorkommen und die so sorgfältig von Swan untersucht sind. Schiebt man die Lampe *F* bei dem Spalt vorbei, so findet man leicht eine Stellung, bei der diese Linien sichtbar sind; aus dieser Stellung verschiebt man die Lampe langsam nach links so weit, bis diese Linien ganz oder fast ganz verschwunden sind; dann befindet sich der rechte Saum vor dem Spalt und in diesen ist die Perle des zu untersuchenden Salzes zu bringen. Auf entsprechende Weise ist die Lichtquelle *f* einzustellen.

Die zweite Methode ist diese: Man stellt das Fernrohr *B* so, dass der hellste Theil des Spectrums einer Kerzenflamme sich ungefähr in der Mitte seines Gesichtsfeldes befindet, bringt dann die Kerzenflamme vor dem Ocular in der Richtung seiner Axe an und sucht vor dem Spalt diejenige Lage für das Auge, bei welcher die obere Hälfte des Spaltes am lebhaftesten glänzt; die Flamme *F* stellt man dann so, dass der Spalt hin-

Fig. 109.



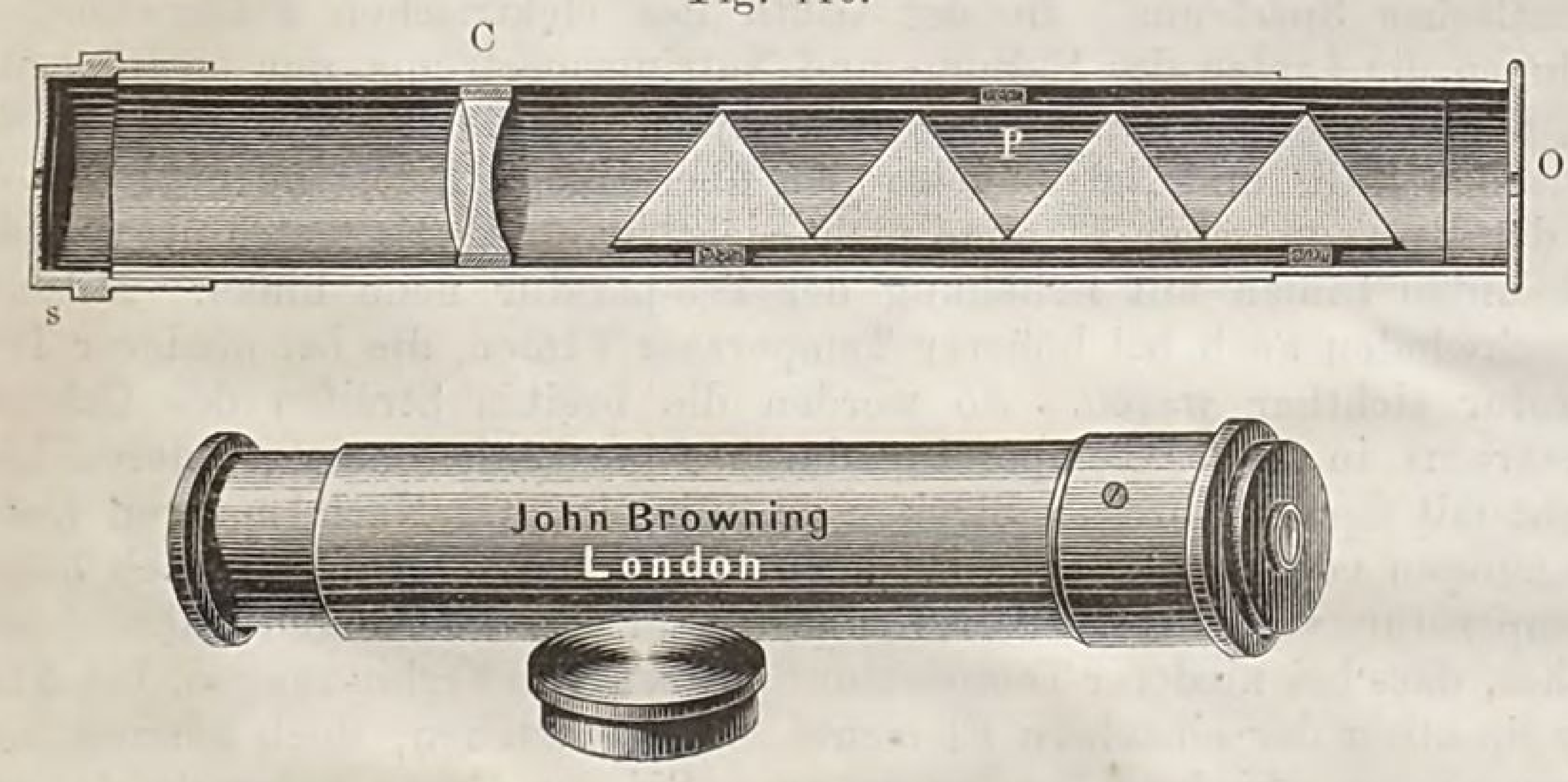
ter dem Theile des Raumes ihrer Flamme erscheint, von welchem nach Einbringung der Perle das meiste Licht ausgeht. Aehnlich findet man den Ort der Lampe *f*, indem man durch das kleine Prisma nach der unteren Hälfte des Spaltes visirt. Die Schraube *s*, Fig. 109, dient dazu, dem

Spalt diejenige Breite zu geben, die der Stärke der Lichtquelle und der Reinheit des Spectrums, die man beabsichtigt, angemessen ist. Fremdes Licht wird vom Fernrohr abgehalten durch ein schwarzes Tuch, das mit einer kreisförmigen Oeffnung über das Rohr *C* gesteckt und über das Prisma *P* und die Röhren *A* und *B* gehängt wird. Die Beleuchtung der Scala wird am zweckmässigsten durch eine leuchtende Flamme bewirkt, die vor dieselbe gesetzt und deren Licht nöthigenfalls gedämpft wird durch ein Stückchen Seidenpapier, das unmittelbar vor der Scala angebracht ist. Mit Leichtigkeit kann man dabei durch Verschieben der Flamme diejenige Helligkeit der Scala erhalten, die für die Lichtstärke des zu beobachtenden Spectrums geeignet ist.

Um weiter ausgedehnte Spectren zu erhalten, wendet man ein Spectroskop mit mehreren Prismen, z. B. das von Kirchhoff benutzte mit vier Prismen, Fig. 109, an. Das Licht fällt durch den vor der Röhre *A* befindlichen Spalt ein, geht, um parallele Lichtstrahlen zu erhalten, durch eine Sammellinse, dann durch die vier Prismen und von da durch das Fernrohr *B* zum Auge des Beobachters.

Für die Zwecke des Laboratoriums und namentlich für viele der Praxis (Gichtfeuer, Bessemerprocess) ist ferner das Taschenspectroskop, wie es zuerst von Browning in London construirt wurde, sehr zweckmässig. Das Instrument, welches nur 10 cm lang ist, wird in Fig. 110 in

Fig. 110.



seiner inneren Einrichtung und äusseren Gestalt dargestellt. Das Licht geht durch den Spalt *s*, der durch Drehung des runden Kopfes enger oder weiter gestellt werden kann, zu der Sammellinse *C*, von da zu dem Prismenkörper *P* und dann durch die Oeffnung *O* ins Auge. Der Spalt *s* sitzt vor einem ausziehbaren Rohr, so dass das Instrument für jedes Auge eingestellt werden kann. Behufs dieser Einstellung verengt man den Spalt durch Drehung der runden Spaltplatte, richtet das Instrument auf den Himmel und zieht das Rohr *O* aus, bis man die Linien *E* und *b* (Sonnenspectrum, Tafel 1) am schärfsten sieht. Man kann vermittelst dieses Taschenspectroskops z. B. in wenigen Minuten entscheiden, ob in einem Gemenge der alkalischen Erden Baryum, Strontium oder Calcium oder mehrere dieser Elemente enthalten sind, während die qualitative Analyse eben so viele Stunden in Anspruch nimmt.

Man unterscheidet zwischen Emissions- und Absorptionsspectrum. Das erstere wird von den Körpern hervorgebracht, wenn sie in die Bunsen'sche Flamme oder den elektrischen Flammenbogen gebracht werden, und ist entweder continuirlich oder discontinuirlich. Continuirliche Spectren, d. h. solche, welche keine Unterbrechung zeigen, geben alle festen oder flüssigen Körper, wenn sie auf Temperaturen erhitzt werden, bei welchen sie nicht verdampfen, z. B. alle Metalle, wenn sie in fester Form geglüht werden [1]). Die discontinuirlichen Spectren, d. h. solche, bei denen das Farbenfeld durch dunkle Zwischenräume unterbrochen ist, so dass die Spectren nur aus einer mehr oder weniger grossen Zahl farbiger Streifen oder Linien bestehen, werden immer dann hervorgebracht, wenn der erhitzte Gegenstand in der Flamme verdampft. Bringt man z. B. ein Metall in die Bunsen'sche Flamme, so wird dasselbe nur bis zum Glühen erhitzt und man erhält ein continuirliches Spectrum; bringt man dasselbe Metall aber in den elektrischen Flammenbogen, so verflüchtigt sich eine kleine Menge des Metalls und nun entsteht ein aus hellen Linien bestehendes discontinuirliches Metallspectrum. Die discontinuirlichen Spectren haben das grösste Interesse, weil jeder Körper sein ihm eigenthümliches Spectrum hat, durch welches er sich von jedem anderen Körper bestimmt unterscheidet. Das Spectrum ist aber wesentlich beeinflusst von der Temperatur. Bringt man Kalium- oder Natriumsalze in die etwa 2000° heisse Flamme des Bunsen'schen Brenners, so erhält man ein sehr charakteristisches Spectrum. In der Gluth des elektrischen Flammenbogens nehmen die Linien des Kalium- und Natriumspectrums nur an Intensität zu, neue erscheinen nicht. Der noch heissere elektrische Funken aber, der zwischen Kali- und Natronelektroden überschlägt, liefert neue Linien, die in der Bunsen'schen Flamme nicht sichtbar sind. Es treten also zu den bekannten Linien mit Erhöhung der Temperatur neue hinzu. Mitunter verschwinden auch bei höherer Temperatur Linien, die bei niederer Temperatur sichtbar waren. So werden die breiten Streifen des Calciumspectrums in hoher Temperatur durch feine Linien ersetzt, deren Lage nicht mit der der breiten Streifen übereinstimmt. Nach neueren Untersuchungen von Lockyer wird auch dieses Spectrum durch noch höhere Temperatur verändert. Der Grund dieser Veränderungen rührt häufig daher, dass bei niederer Temperatur Spectren von Verbindungen, bei höherer Spectren der einzelnen Elemente selbst entstehen, doch können auch Elemente verschiedene Spectra zeigen. Bei den Gasen unterscheidet man Spectra erster Ordnung, welche aus breiten, schattirten Bändern bestehen, und Spectra zweiter Ordnung, welche aus feinen Linien zusammengesetzt sind.

Absorptionsspectra werden erhalten, wenn man einen solchen durchsichtigen Körper in den Gang der Strahlen einer Lichtquelle, welche für sich ein continuirliches Emissionsspectrum gibt, einschaltet, der gewisse Farben verschluckt oder absorbirt. Lässt man z. B. Sonnenlicht in das Spectroskop treten und bringt vor den Spalt ein Stück dunkelblaues Kobaltglas, so erscheint das Orange und ein Theil des Grün, Roth, Gelb-

[1]) Die Temperatur der Rothgluth ist für alle Körper dieselbe und zwar etwa 525°.

grün ausgelöscht, während Blaugrün und Blau hindurchgehen; ebenso löscht Uranglas alles Licht bis auf Grau und Blau aus.

Es werden im speciellen Theile dieses Buches bei den einzelnen Elementen und deren Verbindungen die Emissionsspectra und Absorptionsspectra, so weit sie untersucht, genau beschrieben werden. Tafel I zeigt die farbigen Spectra einiger Metalloide, Tafel II die Spectra fast aller Metalloide mit genauer Angabe der Lage ihrer Linien nach den Untersuchungen von G. Salet[1]). Die Bedeutung der Spectralanalyse für die Metalle sowie die Spectra der Metalle werden bei diesen besprochen werden.

[1]) Ann. chim. phys. (4) 28, 5.

Krystallisation und Krystallographie[1]).

Manche starre Körper können in Gestalten auftreten, welche ebene, nach gewissen Symmetriegesetzen geordnete Flächen zeigen. Man nennt dann die Körper krystallisirt oder Krystalle. Krystalle können entstehen, Krystallisation kann stattfinden, wenn ein Körper nach dem Schmelzen erstarrt, oder wenn ein Körper aus einer Flüssigkeit sich ausscheidet, oder wenn der Dampf eines Körpers sich verdichtet. Je nach den Umständen wird der eine oder andere Weg eingeschlagen, um Krystalle eines Körpers zu erhalten.

Schmilzt man Schwefel in einem Tiegel und giesst, bevor der ganze Inhalt des Tiegels erstarrt ist, den noch flüssigen Antheil ab, so findet man die Wand des Tiegels mit Krystallen von Schwefel bedeckt. Auf diese Weise lassen sich auch manche Metalle krystallisirt erhalten. Erstarrt die ganze geschmolzene Masse, so können keine isolirten Krystalle erhalten werden, die Krystalle wachsen durcheinander, es entsteht eine krystallinische Masse. Man erkennt die krystallinische Beschaffenheit einer Masse daran, dass sie beim Zerbrechen Andeutungen von Krystallisation zeigt, dass sich z. B. auf dem Bruche Flächen erkennen lassen, dass das Gefüge blätterig, strahlig oder körnig ist. Zeigt ein Körper keine solche Andeutungen von Krystallbildung, erscheint er auf dem Bruche glasig, so nennt man den Körper amorph.

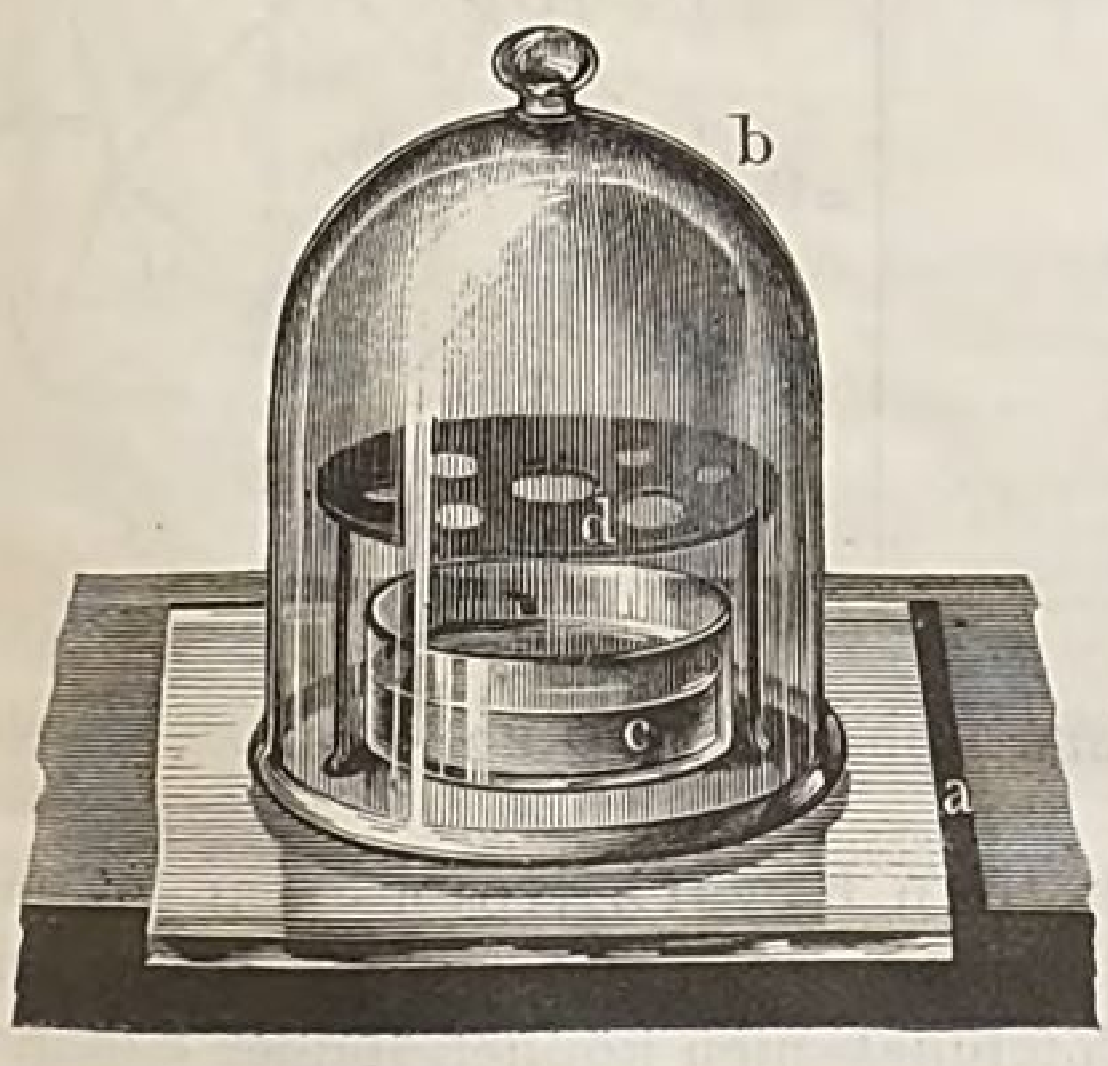
Löst man in heissem Wasser so viel Salpeter auf, als sich lösen kann, und lässt die Lösung langsam erkalten, so scheidet sich der Theil des Salpeters, welcher bei der niederen Temperatur nicht gelöst bleibt, in Krystallen aus. Auf diese Weise werden Krystalle der Körper, die in heissen Lösungsmitteln löslicher sind als in kalten, sehr gewöhnlich dargestellt, namentlich werden viele Salze auf diese Weise krystallisirt erhalten. Die Krystalle werden um so grösser, je langsamer und ruhiger die Lösung erkaltet und je grösser die Menge der Lösung ist. Häufig bringt man die Substanzen im Wasserbade zur Lösung und lässt dann die Lösung mit sammt dem Wasserbade, also sehr langsam, erkalten. Sehr zweckmässig ist es auch, die in einem verschlossenen Glaskolben enthaltene Lösung in einem mit Werg oder Baumwolle angefüllten Kasten erkalten zu lassen. Rührt man eine Flüssigkeit, aus welcher sich Krystalle auszuscheiden anfangen, so stört man den Krystallisationsprocess, man erhält keine grossen Krystalle, sondern ein Krystallmehl, ein kry-

[1]) Die Krystallographie kann hier nur ganz kurz besprochen werden. Bezüglich einer eingehenderen Behandlung verweisen wir auf die erste Abtheilung des ersten Bandes dieses Werkes, sowie auf Kopp's Einleitung in die Krystallographie.

stallinisches Pulver. Auch nur bei hoher Temperatur flüssige Körper können als Lösungsmittel benutzt werden. So löst geschmolzenes Eisen Kohlenstoff, geschmolzenes Aluminium Bor, geschmolzenes Zink Silicium auf und beim Erkalten scheiden sich diese Substanzen krystallisirt (Eisen als Graphit) aus. Geschmolzener Borax dient dazu, um viele Oxyde, wie Titansäure, Niobsäure, Zinnsäure, Kieselsäure (als Tridymit) im krystallisirten Zustande zu erhalten.

Sehr häufig werden auch Substanzen aus Lösungen krystallisirt erhalten, indem man einen Theil des Lösungsmittels verdunstet. Bei wässerigen oder alkoholischen Lösungen geschieht dies am besten unter einem Exsiccator, wie ihn Fig. 111 zeigt, in welchem Schwefelsäure oder Chlorcalcium fortwährend die entstandenen Wasserdämpfe absorbirt und die Verdunstung beschleunigt. Auch kann man in der Glocke vermittelst einer Wasserluftpumpe einen luftverdünnten Raum herstellen. Häufig überlässt man auch die Lösung, nur mit Fliesspapier bedeckt, der freiwilligen Verdunstung, und zwar an einem Ort, der nicht zu grossen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist.

Fig. 111.



Manche Substanzen sind in Wasser, aber nicht in Alkohol, oder in diesem, aber nicht in Aether löslich. Schichtet man dann auf die betreffende Lösung eines sich so verhaltenden Körpers vorsichtig eine Quantität Alkohol oder Aether, so findet nur allmälig Diffusion beider Flüssigkeiten statt und es scheiden sich in dem Maasse, als diese stattfindet, Krystalle aus.

Die Krystallform aus Lösungen sich ausscheidender Körper ist mitunter von der Gegenwart eines anderen gleichzeitig gelösten Körpers abhängig. Chlornatrium krystallisirt z. B. aus rein wässerigen Lösungen in Würfeln, aus einer Lösung dagegen, die auch Harnstoff enthält, z. B. aus Urin, in octaëderartigen Hexakisoctaëdern. Alaun krystallisirt aus Wasser gewöhnlich in Formen, an denen man die Flächen des Octaëders, des Rhombendodekaëders und des Würfels beobachtet, aus alkalischen Lösungen in reinen Würfeln und aus concentrirter Salzsäure in Combinationen des Octaëders mit dem Pentagondodekaëder.

Drittens können Krystalle durch Sublimation erhalten werden. Wird Jod in einem passenden Glasgefässe erwärmt, so verwandelt es sich in Dampf von prächtig violetter Farbe; erkaltet der Dampf, so verdichtet er sich zu Jodkrystallen. Auf gleiche Weise werden durch Erhitzen von Arsentrioxyd (arsenige Säure) Krystalle dieses Oxyds, durch Erhitzen von Benzoësäure Krystalle dieser Säure erhalten. Die schönsten Krystalle entstehen in den Theilen der Sublimationsapparate, deren Temperatur sich der Verdampfungstemperatur nähert.

Alle Krystalle werden von ebenen Flächen begrenzt; die Durchschnittslinien je zweier Flächen nennt man die **Kanten**, die Durchschnitts-

punkte von drei oder mehr Flächen die Ecken. Bei den Flächen unterscheidet man zwischen gleichnamigen und ungleichnamigen Flächen. Erstere sind solche, welche einander gleich sind und eine ähnliche Lage haben, letztere solche, welche weder gleich, noch ähnlich sind und eine verschiedene Lage haben. Bei den Figuren 112, 113 u. 114 sind z. B. das Octaëder und der Würfel nur von gleichartigen Flächen begrenzt,

Fig. 112.

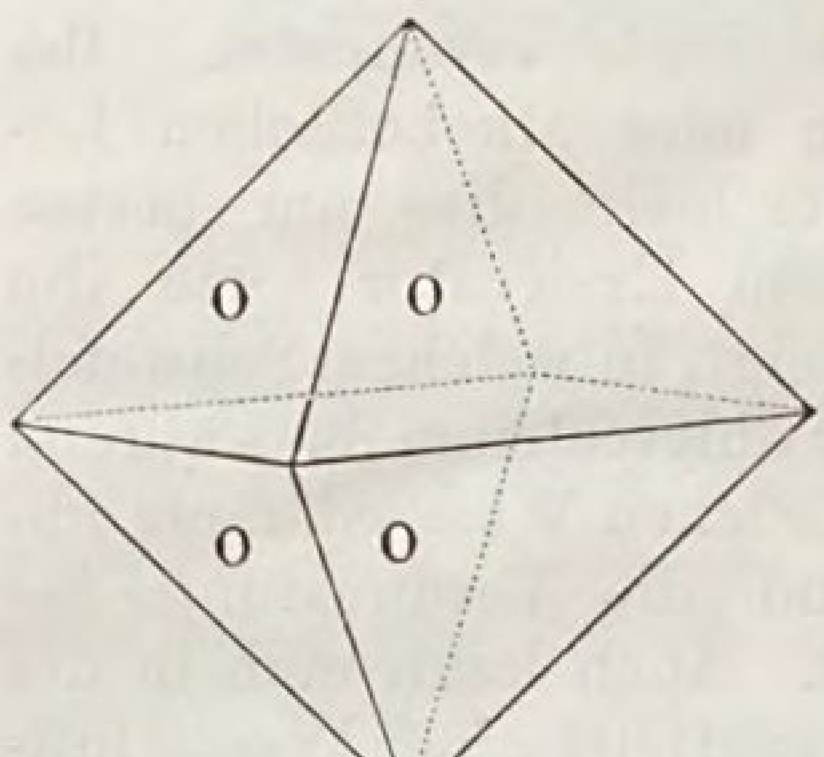


Fig. 113.

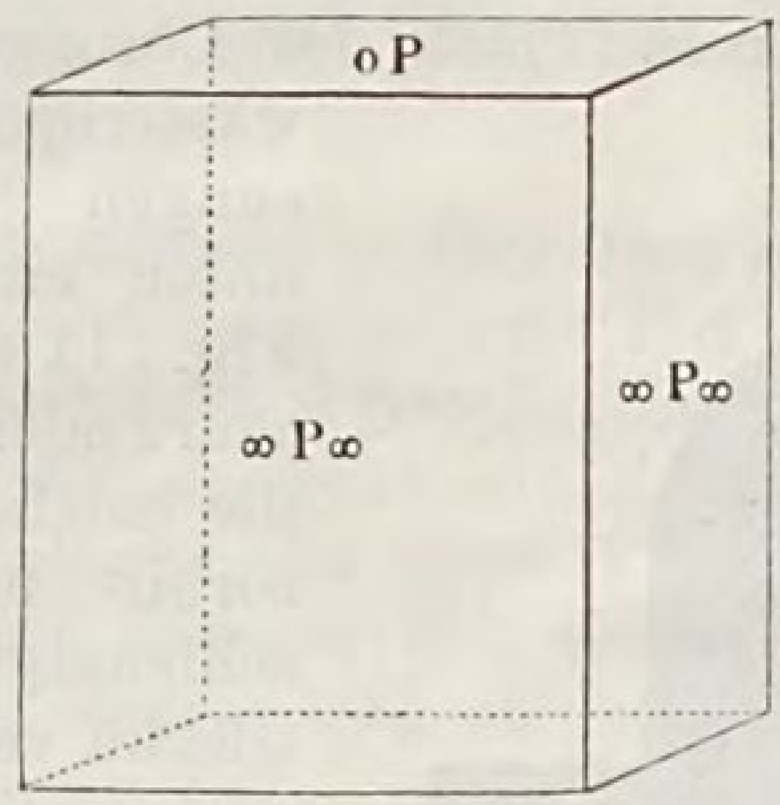
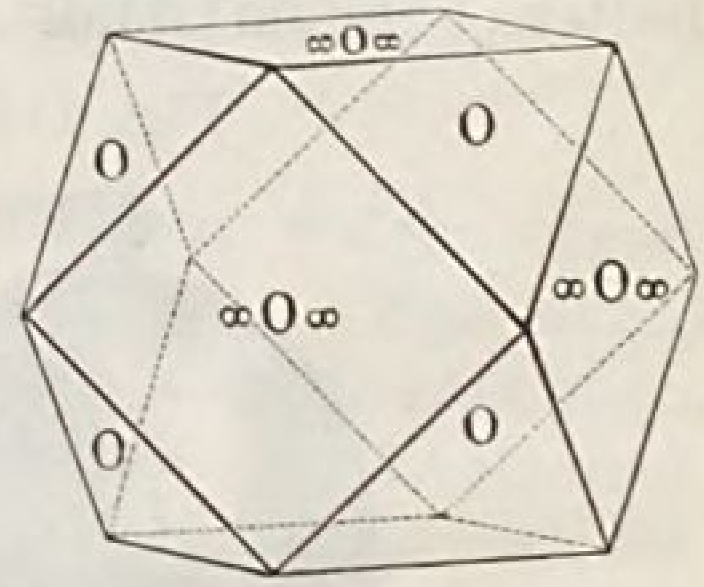


Fig. 114.



die Form Fig. 114 dagegen von den ungleichartigen O und $\infty O \infty$, welche aber unter sich gleich sind.

Man unterscheidet zwischen einfachen Krystallformen und Combinationen. Erstere sind nur von gleichartigen, letztere auch von ungleichartigen Flächen begrenzt. Die Combinationen können immer dadurch auf einfache Formen zurückgeführt werden, dass man eine Art der Flächen bis zum Verschwinden der übrigen vergrössert. Führt man dies für alle Arten der Flächen durch, die sich an der Combination finden, so erhält man alle einfachen Formen, aus welchen die Combination zusammengesetzt ist. Bei der Vergrösserung der viereckigen Flächen (Fig. 114) bis zum Verschwinden der dreieckigen Flächen O würde z. B. ein Würfel, bei gehöriger Vergrösserung der dreieckigen Flächen ein Octaëder entstehen. Die Form Fig. 114 ist also eine Combination von Würfel und Octaëder. Auch durch Construction verschiedener einfacher Formen über denselben Mittelpunkt kann man sich die Combination entstanden denken, wie dies

Fig. 115.

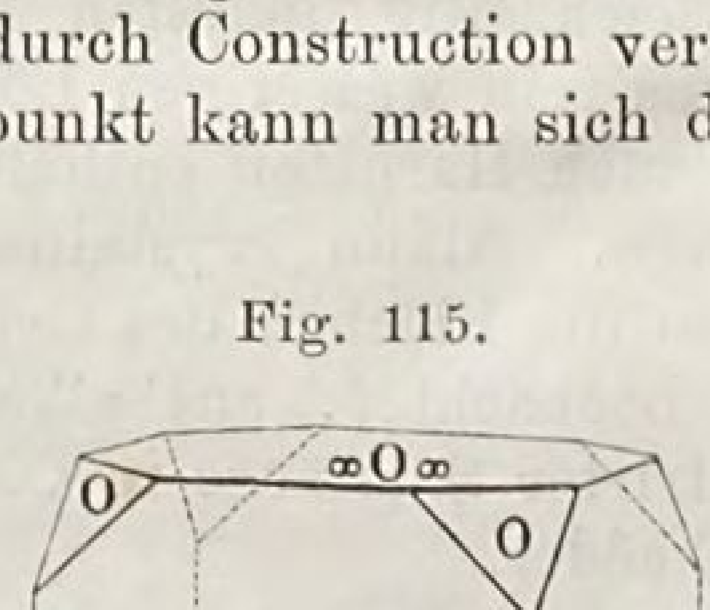
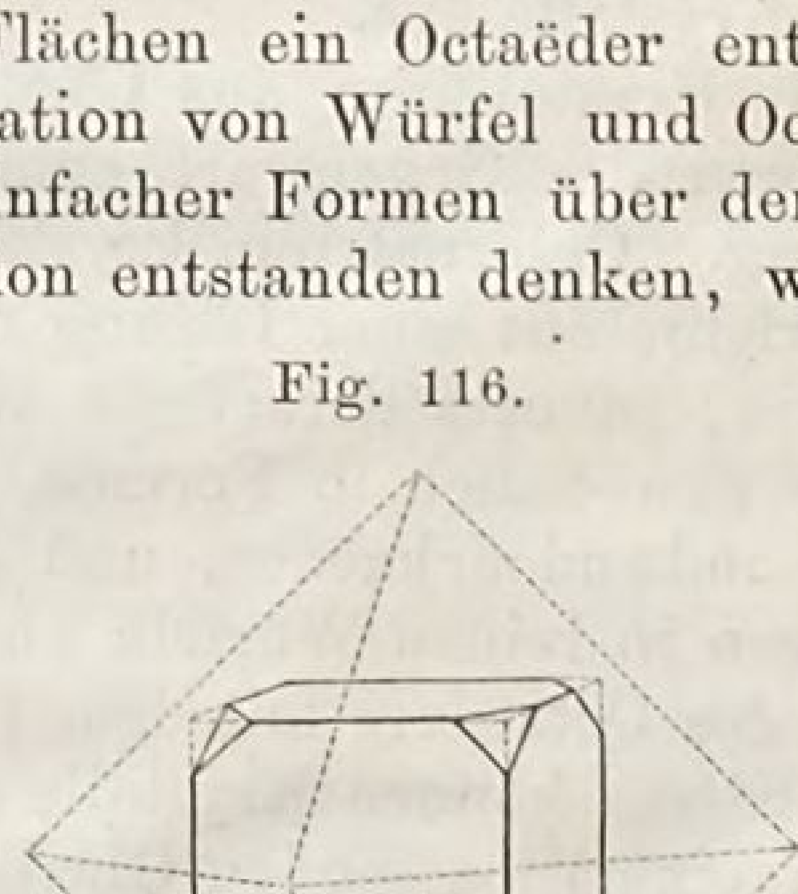


Fig. 116.



durch die Figuren 115 u. 116 erläutert wird. Die Combination erscheint dann als der Theil des Raumes, welcher gleichzeitig jeder der beiden einfachen Formen angehört.

Bei den einfachen Formen unterscheidet man zwischen geschlossenen und ungeschlossenen Formen. Erstere sind solche, deren Flächen bei gehöriger Verlängerung den Raum allseitig begrenzen, letztere solche, bei denen dies nicht der Fall ist. Fig. 117 zeigt die Combination einer ungeschlossenen und einer geschlossenen, Fig. 118 eine solche zweier ungeschlossenen Formen.

Fig. 117.

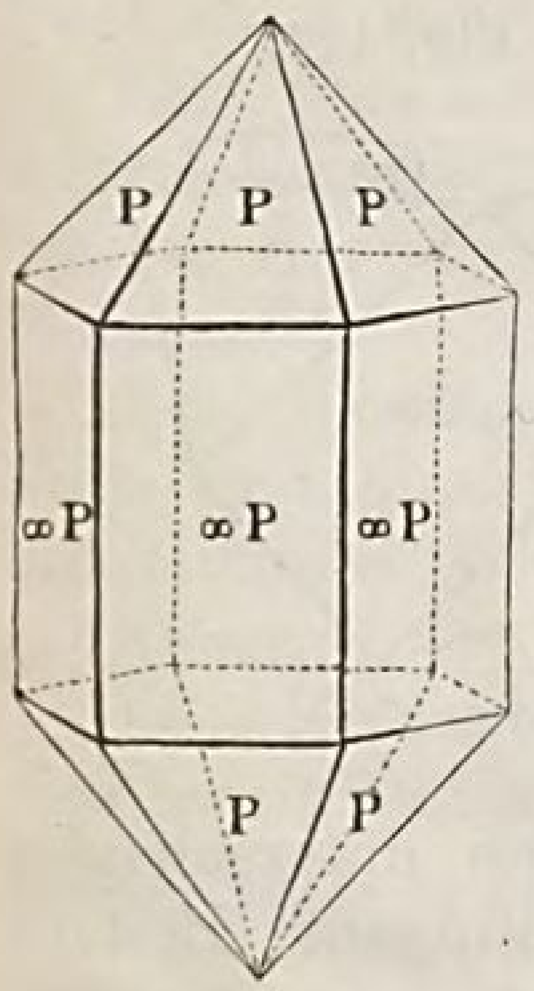
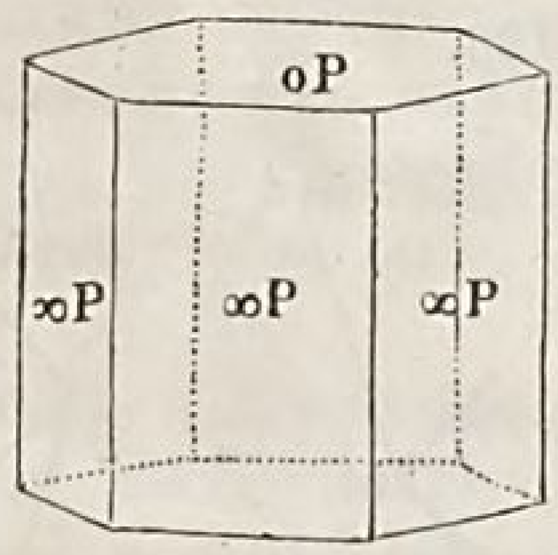


Fig. 118.



Die in der Natur vorkommenden sowohl, als auch viele künstlich erhaltene Krystalle sind sehr häufig nur unvollkommen ausgebildet, nicht ringsum von Krystallflächen begrenzt oder verzerrt, d. h. nicht alle gleichartigen Flächen erscheinen an ihnen auch gleich gross, sondern einzelne sind viel stärker ausgebildet als andere und können selbst mit anderer Form erscheinen. Dabei bleibt aber die relative Lage der Flächen und ihre Neigung unter einander unverändert. Der Alaun z. B. krystallisirt sehr häufig statt in regelmässigen Octaëdern, in Formen, wie sie Fig. 119 u. Fig. 120 zeigt.

Fig. 119.

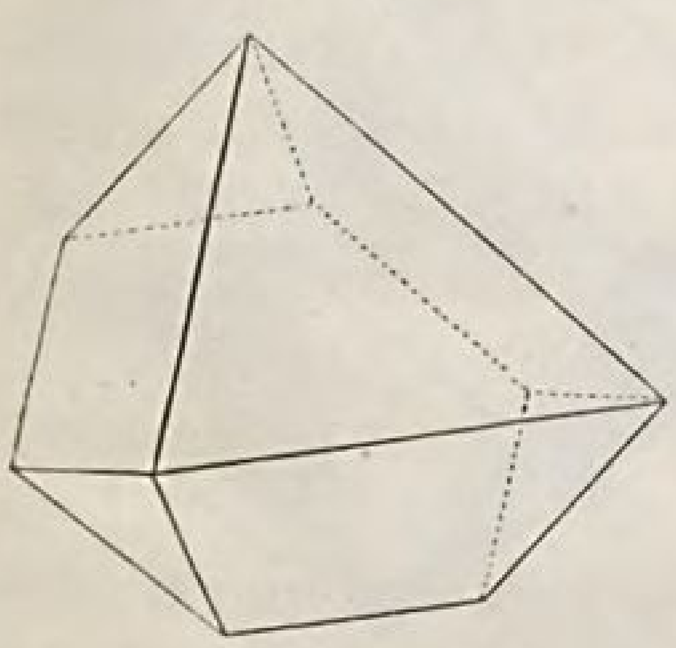


Fig. 120.

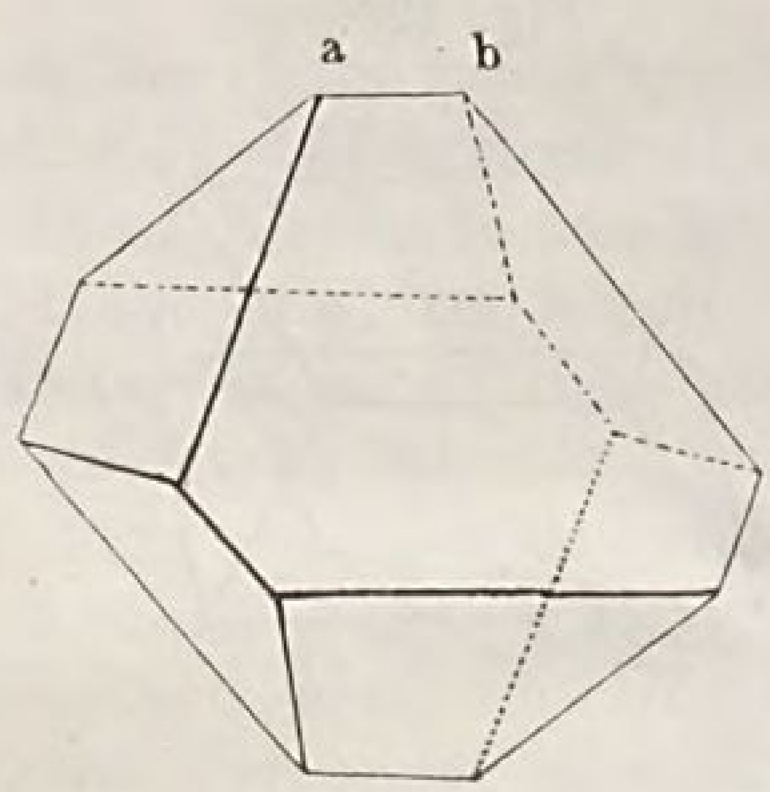
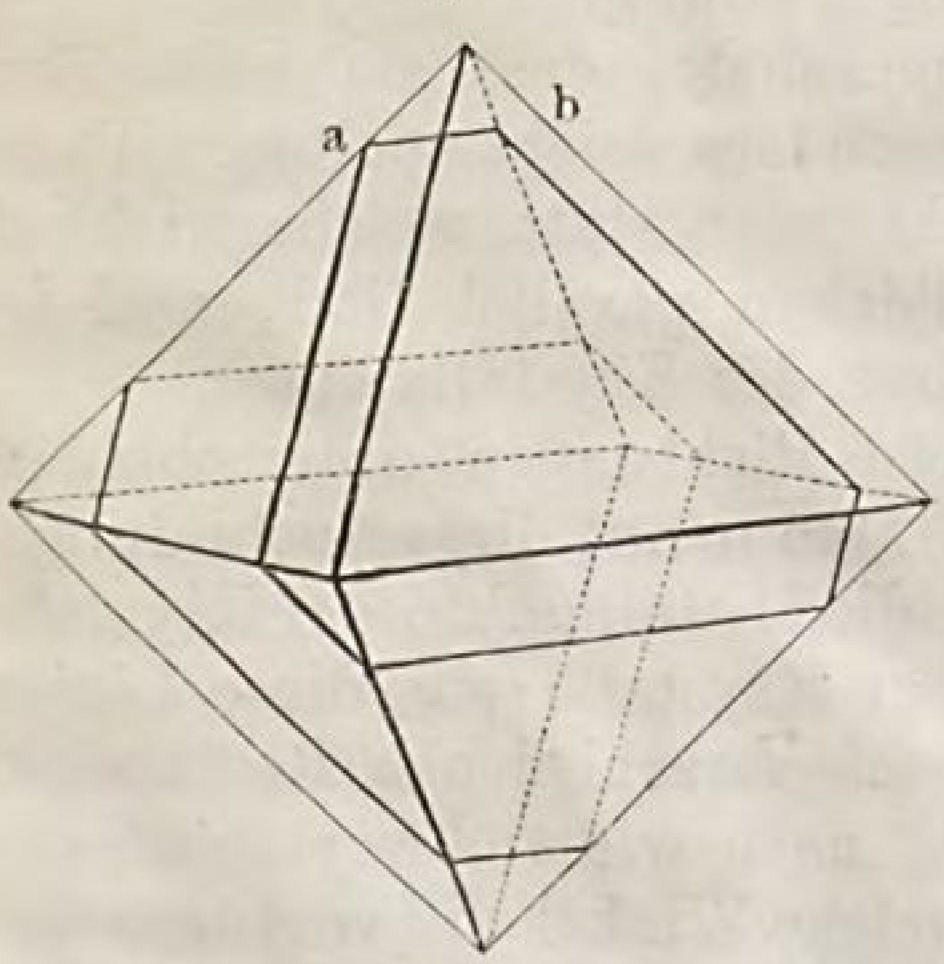


Fig. 119 erscheint nur als die Hälfte eines Octaëders, Fig. 120 nur als das Mittelstück. Fig. 121 zeigt, in wie fern sich eine solche Bildung von dem idealen Octaëder ableitet. Ebenso beobachtet man bei dem salpetersauren Blei sehr häufig statt der idealen Combination Fig. 122, die Bildungen Fig. 123 und Fig. 124.

Fig. 121.



Um ringsum ausgebildete Krystalle zu erhalten, durchzieht man Lösungen mit Fäden oder hängt mit durch je ein Schrotkorn belastete Frauenhaare hinein, an denen sich die Krystalle ansetzen können und frei von der Flüssigkeit umgeben sind. Die zuerst aus einer Lösung ausgeschiedenen kleinen Krystalle sind meist am regelmässigsten und besten ausgebildet. Zur Erzielung grösserer Kry-

stalle befestigt man zweckmässig solch kleine Krystalle an einem Frauenhaar und hängt sie mit diesem in die betreffende Lösung.

Mit den unvollkommenen und verzerrten Krystallen sind die Zwillingskrystalle nicht zu verwechseln. Letztere sind Krystalle, welche

Fig. 122.

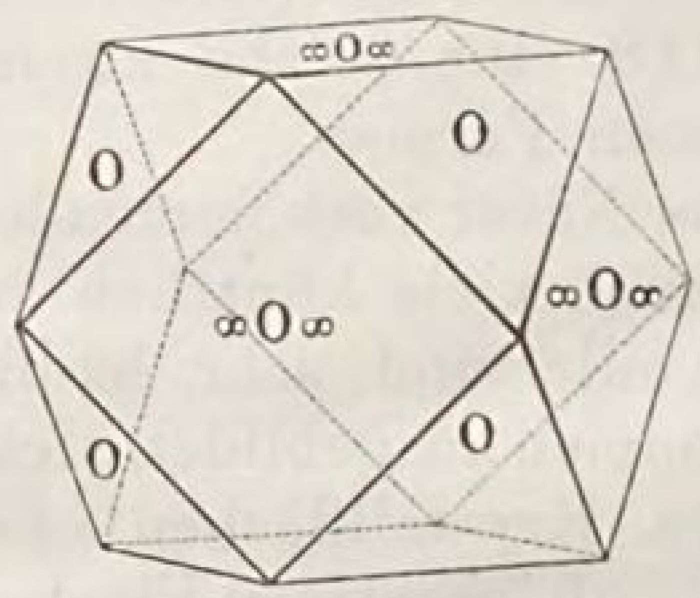


Fig. 123.

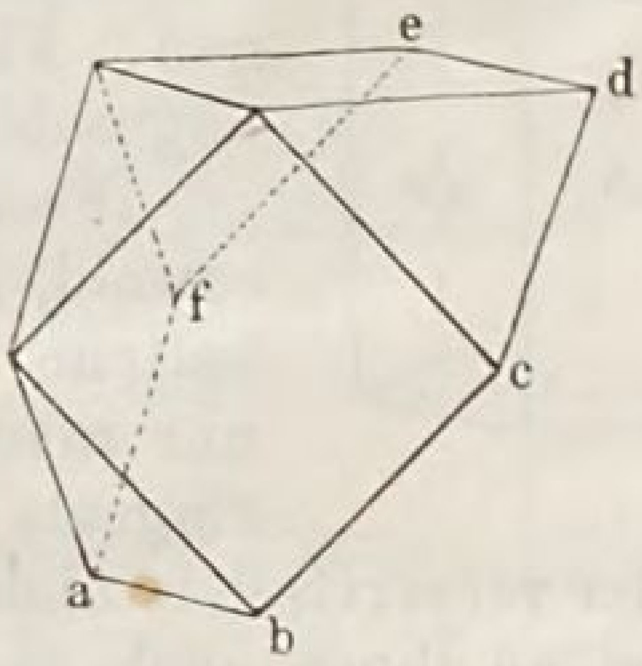
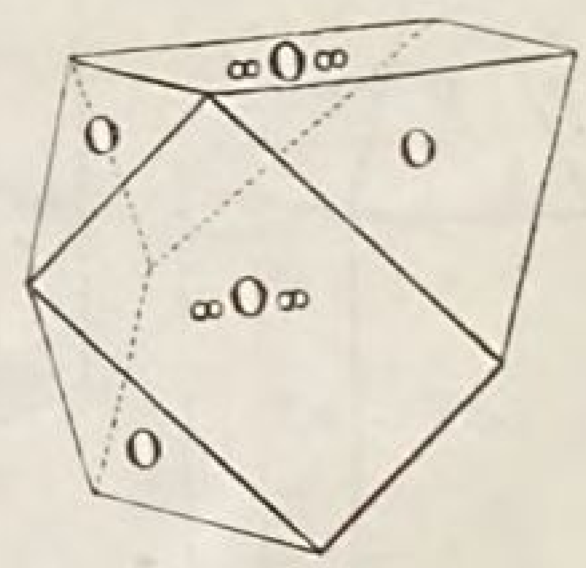


Fig. 124.



fest und regelmässig mit einander verwachsen sind. Man unterscheidet zwischen Berührungszwillingen und Durchkreuzungszwillingen. Erstere sind solche, bei denen sich die Verwachsung nur bis zur Zusammensetzungsebene, letztere solche, bei denen sich diese bis über die Zusammensetzungs-

Fig. 125.

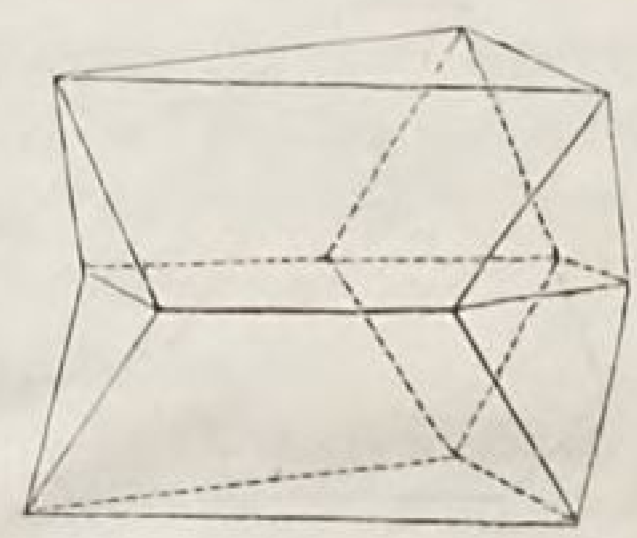
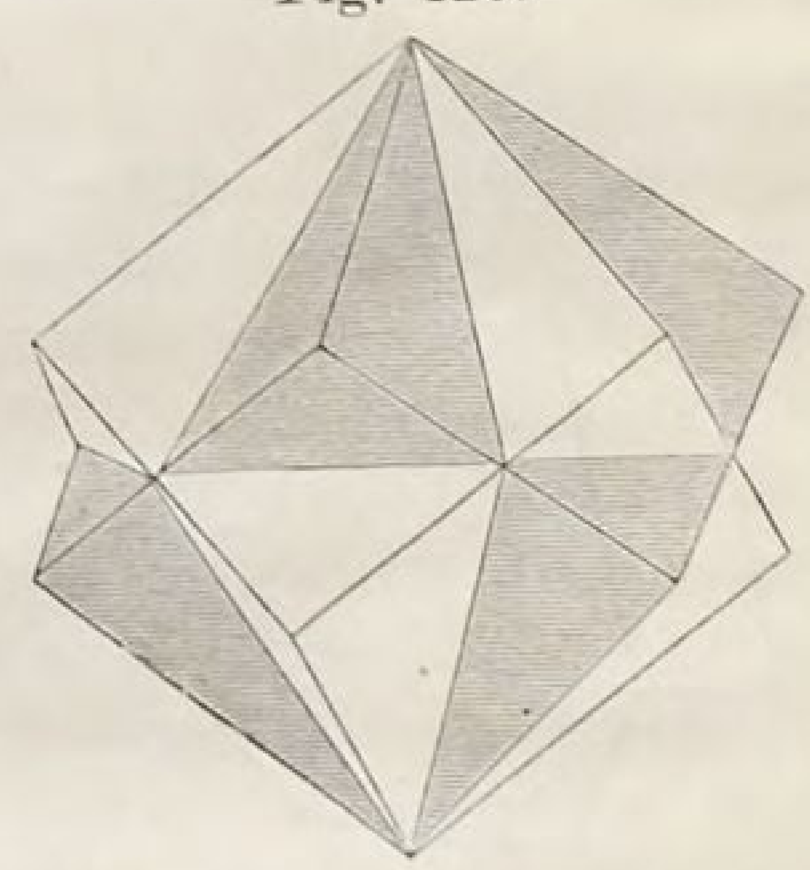


Fig. 126.



ebene hinaus, also bis zur förmlichen Durchwachsung erstreckt. Ausserdem erscheinen die einzelnen Individuen gegen einander um 60°, 90° oder 180° (Hemitropien) gedreht. Figur 125 zeigt z. B. einen Berührungszwilling zweier um 180° gedrehter Octaëderfragmente, Fig. 126 den beim Würfel häufig vorkommenden Durchkreuzungszwilling.

Die meisten Krystalle zeigen die Eigenschaft, dass sie beim Zerschlagen sich nach gewissen Richtungen besonders leicht spalten. Diese Spaltbarkeit eines Krystalls findet in Richtungen statt, welche wirklich vorhandenen oder doch möglichen Krystallflächen parallel sind, und ist auch noch dem kleinsten Stückchen der Masse des Krystalls eigen.

An jedem Krystall kann man mehrere Richtungen unterscheiden, nach denen er symmetrisch ausgebildet ist. Man nennt diese Ausbildungsrichtungen Axen, denkt sich Linien durch die Mittelpunkte der Krystalle so gelegt, dass die vorhandenen Flächen der Krystalle um diese Linien symmetrisch liegen. Ob nun ein Krystall nach verschiedenen Richtungen hin gleichartig ausgebildet ist, oder nicht, nach wie viel verschiedenen Richtungen er gleichartig ausgebildet ist, welche Winkel die vorzugsweise auftretenden Axenrichtungen unter sich machen — nach der Zahl der

Axen, deren Länge und Neigung — danach lassen sich die Tausende von Krystallformen in einige wenige Krystallsysteme bringen. Man unterscheidet meistens sechs Systeme.

1. Reguläres System (tesserales, isometrisches, monometrisches). Drei Axen, rechtwinklig zu einander, alle gleich lang, gleichartig.

2. Quadratisches System (tetragonales, pyramidales, monoklimetrisches, zwei- und einaxiges, viereingliedriges). Drei Axen, rechtwinklig zu einander, zwei gleich lang, gleichartig, die dritte verschieden, ungleichartig.

3. Hexagonales System (rhomboëdrisches, monotrimetrisches, drei- und einaxiges, sechsgliedriges). Vier Axen, drei in einer Ebene, mit einander Winkel von 60^0 bildend; die vierte (Hauptaxe) rechtwinklig zu diesen.

4. Rhombisches System (orthotypes, ein- und einaxiges, zwei- und zweigliedriges). Drei Axen; rechtwinklig zu einander, alle drei ungleich lang, ungleichartig.

5. Monoklinometrisches System (monoklines, klinorhombisches, zwei- und eingliedriges). Drei ungleich lange, ungleichartige Axen, zwei rechtwinklig zu einander, eine mit der einen schiefwinklig.

6. Triklinometrisches System (triklines, ein- und eingliedriges). Drei ungleich lange, ungleichartige Axen, sämmtlich schiefwinklig zu einander.

Die Lage einer Krystallfläche wird durch ihre Durchschnittspunkte mit den drei Krystallaxen oder durch die Abstände dieser Durchschnittspunkte vom Centrum des Axenkreuzes bestimmt. Diese Abstände werden Parameter der Fläche genannt. Wenn eine Fläche alle drei Axen in demselben Abstande schneidet, wie z. B. beim Octaëder, so ist ihr Parameterverhältniss $a:a:a$; sind die Abstände ungleich, so ist das Parameterverhältniss $a:a:ma$ oder $a:ma:na$, wobei der Parameter der ersten Axe immer $= 1$ gesetzt ist. Es kann noch vorkommen, dass eine Ebene ein oder zwei Axen parallel liegt, also dieselben erst im Unendlichen schneidet. In diesem Fall sind ein oder zwei Parameter unendlich und das Parameterverhältniss deshalb $a:a:\infty a$ oder $a:\infty a:\infty a$. Da alle Flächen in den einfachen Krystallformen gleichwerthig sind, so wird durch die Parameterverhältnisse auch die ganze Krystallform bestimmt.

Die verschiedenen Krystallsysteme sind auch durch ihr Verhalten gegen das Licht charakterisirt. Die Krystalle des regulären Systems verhalten sich gegen das Licht wie Glas; dem auffallenden Strahl entspricht nur ein gebrochener und es ist daher ein regulärer Krystall durch einen Brechungscoëfficient in Bezug auf eine bestimmte homogene Farbe charakterisirt. Bei dem quadratischen und hexagonalen System wird dagegen jeder Strahl, welcher zur Richtung der Hauptaxe geneigt ist, in zwei Strahlen getheilt (nach zwei Ebenen polarisirt), von denen der eine mehr von der ursprünglichen Richtung abweicht als der andere. Diese Krystalle nennt man daher doppeltbrechend und zwar optisch einaxige, da nur, wenn der Strahl parallel zur Hauptaxe auffällt, keine Doppelbrechung stattfindet. Bei dem rhombischen, dem monoklinen und triklinen System kommen dagegen zwei Richtungen vor, in welchen der Lichtstrahl, ohne doppelte Brechung zu erleiden, durchgehen kann, und diese Systeme heissen deswegen optisch zweiaxig. Doppelt-

brechende Krystalle, wie Epidot, schwefelsaures Jodchinin (Herapathit)[1], Turmalin, zeigen ferner die Eigenschaft, den einen der beiden rechtwinklig zu einander polarisirten Strahlen, in die sie das einfallende Licht spalten, vollständig zu absorbiren. Der andere Strahl wird in der grössten Stärke durchgelassen, wenn die ebenen Flächen einer Turmalinplatte parallel zur Hauptaxe der hexagonalen Krystalle geschnitten sind. Legt man nun zwei solche Platten so auf einander, dass die Richtungen der Axe parallel sind, so wird nur wenig Licht absorbirt, legt man sie aber so, dass die Richtung der Axen rechtwinklig auf einander steht, so wird alles Licht absorbirt. Einige Krystalle haben ferner die Eigenschaft, die Polarisationsebene des Lichts zu drehen (Circularpolarisation), so z. B. senkrecht zur Axe geschnittene Quarzplatten. Es unterscheiden sich hierbei die Quarzkrystalle, welche gewisse (tetardoëdrische) Flächen rechts oben und links unten haben in der Weise, dass erstere Krystalle die Polarisationsebene nach rechts, die letzteren um ebenso viel nach links ablenken (vergl. Fig. 198 u. 199). Ausser Quarz zeigen noch chlorsaures Natrium, bromsaures Natrium, essigsaures Uranoxyd-Natrium, sowie eine Reihe organischer Substanzen (Rohrzucker, Traubenzucker, Dextrin, Campher, eine Reihe ätherischer Oele) die Erscheinung der Circularpolarisation. Von letzteren drehen einige die Polarisationsebene constant nach rechts (Rohrzucker, Traubenzucker), andere nach links (Fruchtzucker, Terpentinöl). Diese organischen Substanzen zeigen das Drehungsvermögen aber nur in Lösung, so dass es also nicht, wie beim Quarz, chlorsaurem Natrium etc., durch die Krystallstructur bedingt ist, sondern dem Molecül inhärirt.

Wenn man um ein Axensystem so viel Flächen legt, als das ihre Lage bedingende Symmetriegesetz nur zulässt, so entsteht eine Form, welche man als eine holoëdrische oder als ein Ganzflächner bezeichnet. Werden aber nur halb so viel oder nur ein viertel so viel Flächen um das Axensystem gelegt, und begrenzen diese dennoch die einfache Form, so entstehen hemiëdrische (hälftflächige) oder tetartoëdrische (viertelflächige) Formen. Legt man z. B. um drei gleich lange und zu einander senkrechte Axen so viel Flächen als möglich, mit der Bedingung, dass jede Fläche jede Axe gleich weit vom Mittelpunkte schneidet, so entsteht die holoëdrische Form, Fig. 127, das Octaëder. Man kann aber auch nur vier Flächen um die Axen legen, um eine geschlossene Form zu bilden und erhält dann die hemiëdrische Form, das Tetraëder, Fig. 128.

Fig. 127.

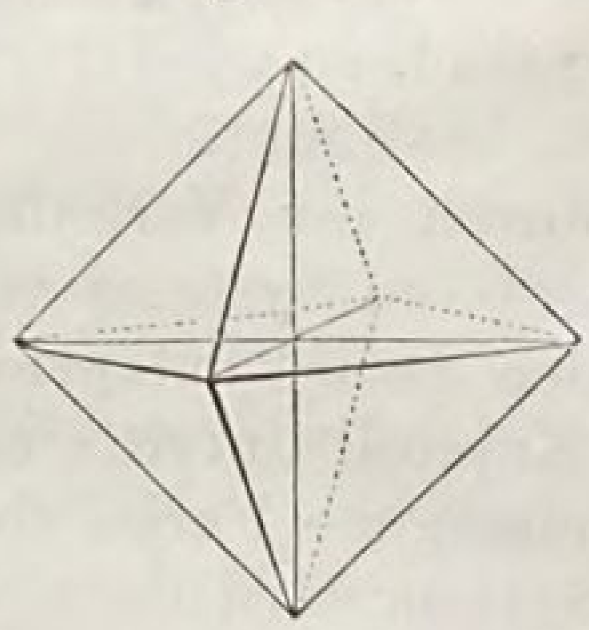
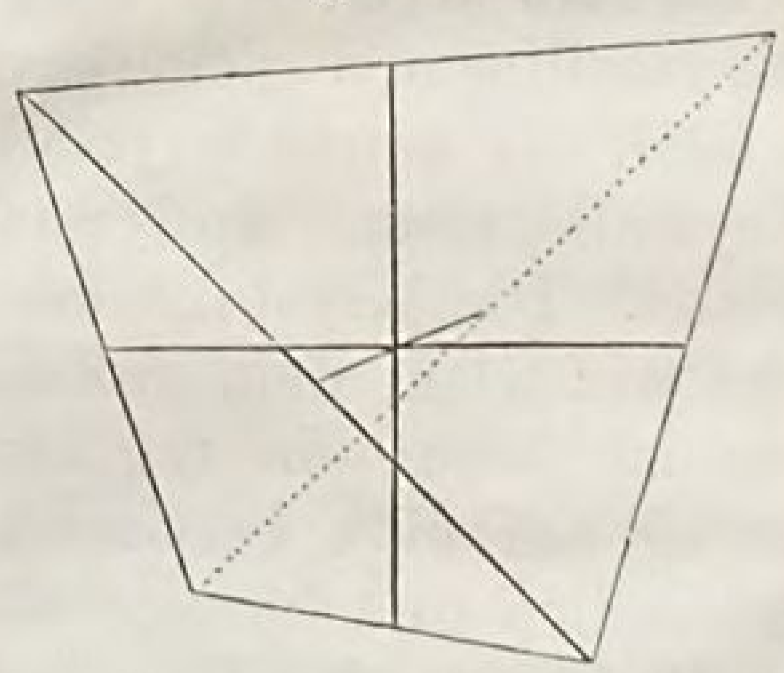


Fig. 128.



Diese Form kann auch durch Vergrösserung der Hälfte der Octaëderflächen bis zum Verschwinden der anderen erhalten werden, wie dies Fig. 129 zeigt. Durch Vergrösserung der anderen Octaëderflächen erhält man ein mit dem vorigen congruentes Tetraëder (Fig. 130), welches aber

[1] Pogg. Ann. 90, 616.

die entgegengesetzte Lage besitzt. Beide Formen sind völlig identisch und nur in Combinationen verschieden; sie werden mit $+\frac{O}{2}$ und $-\frac{O}{2}$

Fig. 129.

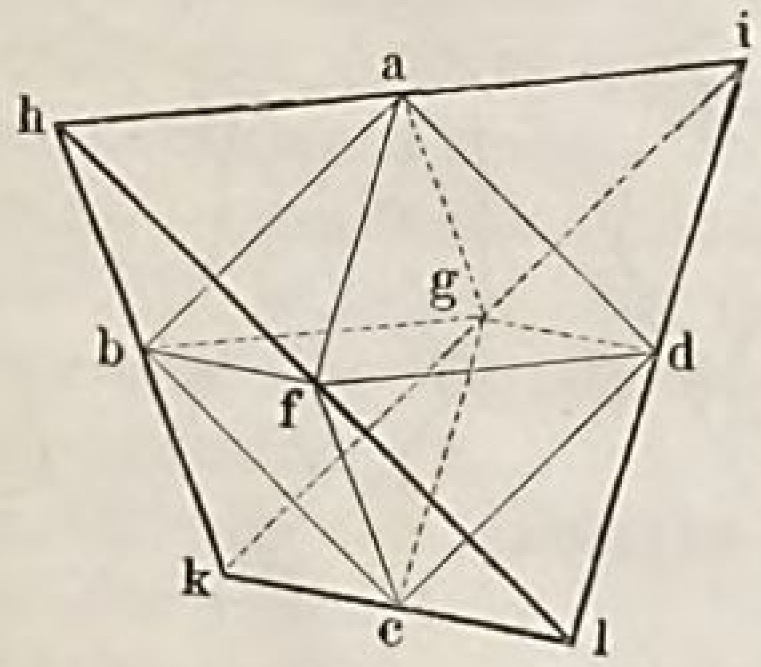
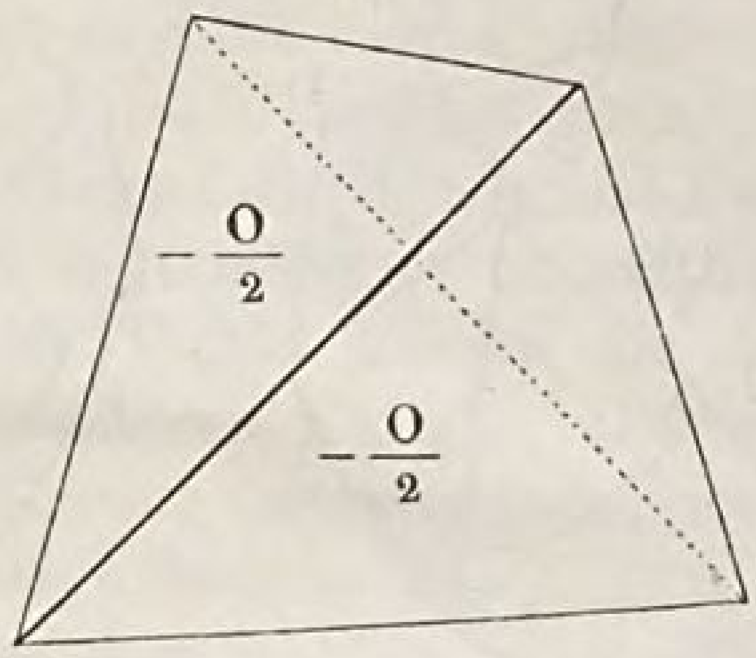


Fig. 130.



bezeichnet. Fig. 132 zeigt die Combination von dem einen Tetraëder $\left(+\frac{O}{2}\right)$ mit dem Würfel, Fig. 131 eine Combination der beiden Tetraëder unter sich. Nicht congruente Hemiëdrien leiten sich aus der rhombischen

Fig. 131.

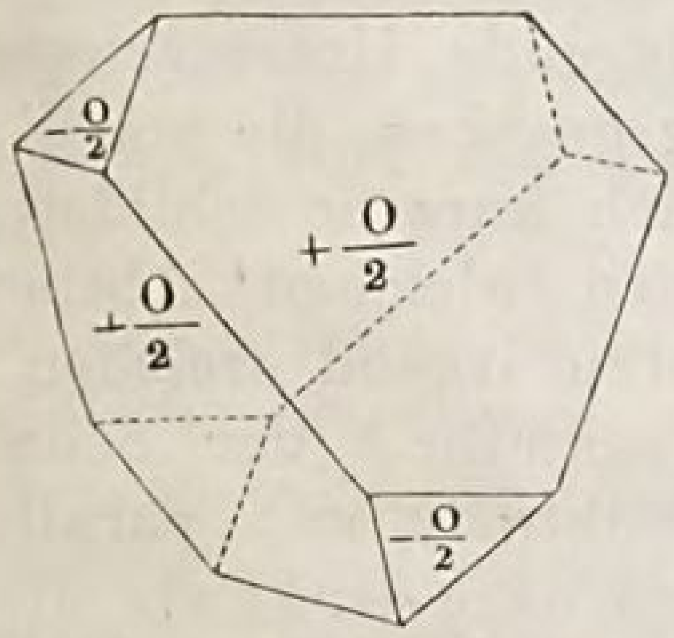
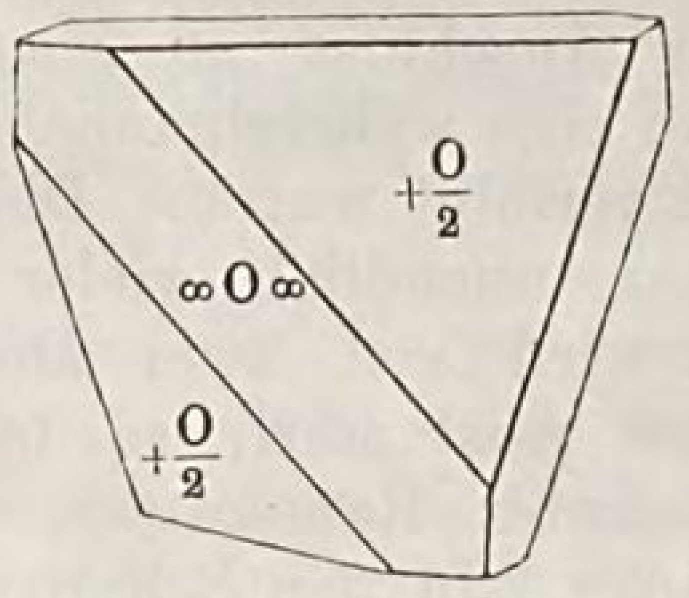


Fig. 132.



Pyramide (Fig. 133) ab und werden als rhombische Sphenoïde bezeichnet. Dieselben (Fig. 134 u. 135) lassen sich unter keinen Umständen so drehen, dass sie ganz identisch werden, sondern beide verhalten sich wie die linke Hand zur rechten, wie ein Gegenstand zu seinem Spiegelbild.

Fig. 133.

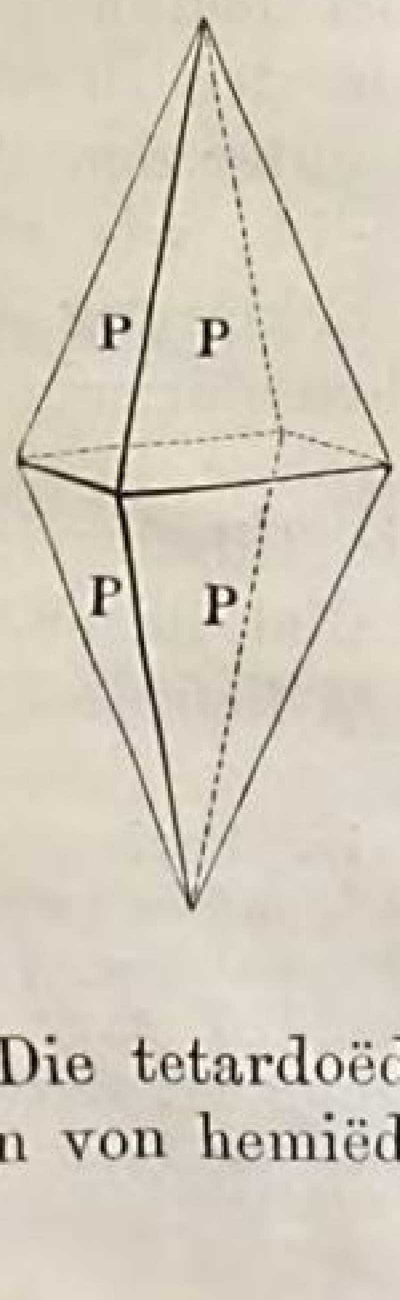


Fig. 134.

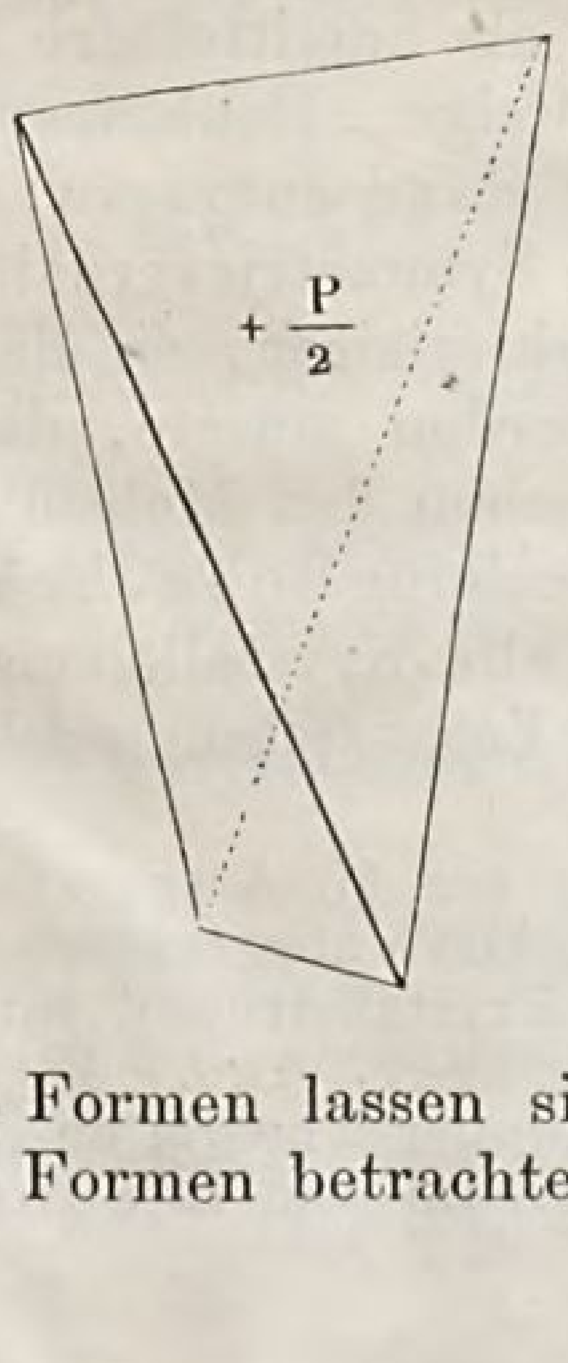
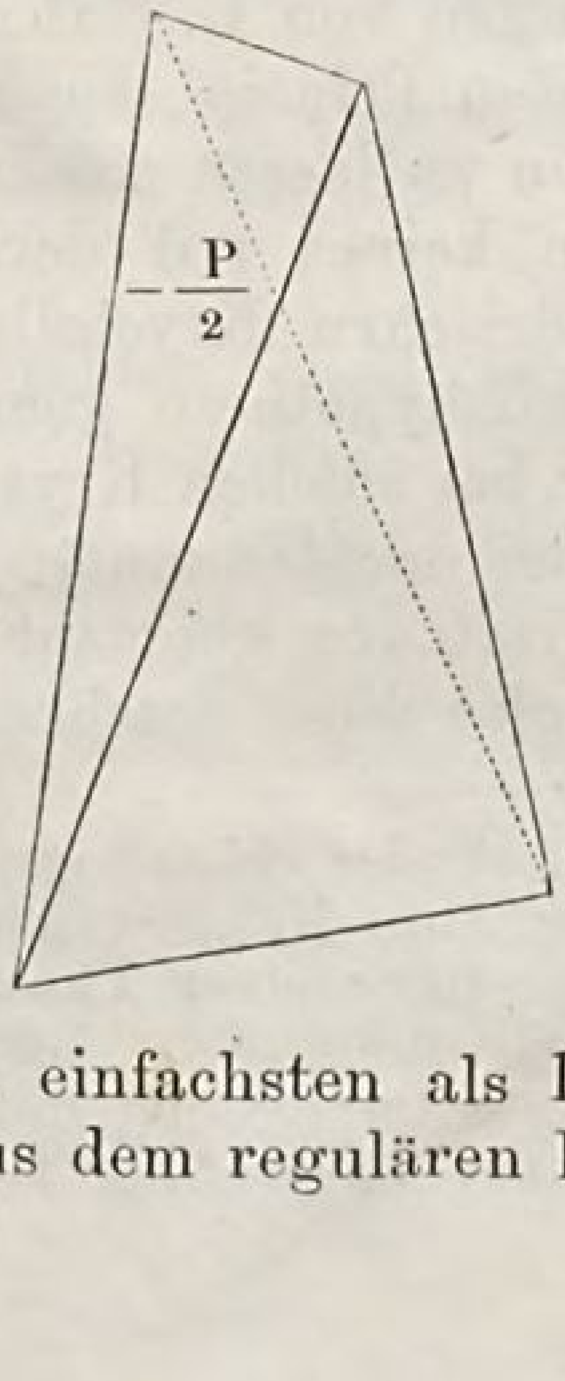


Fig. 135.



Die tetardoëdrischen Formen lassen sich am einfachsten als Hemiëdrien von hemiëdrischen Formen betrachten. Aus dem regulären Hexa-

kisoctaëder (Achtundvierzigflach) leiten sich z. B. als hemiëdrische Formen zwei Hexakistetraëder ab, von denen eines Fig. 136 zeigt und die Hemiëdrie dieser Form ist das tetraëdrische Pentagonaldodekaëder, welches

Fig. 136.

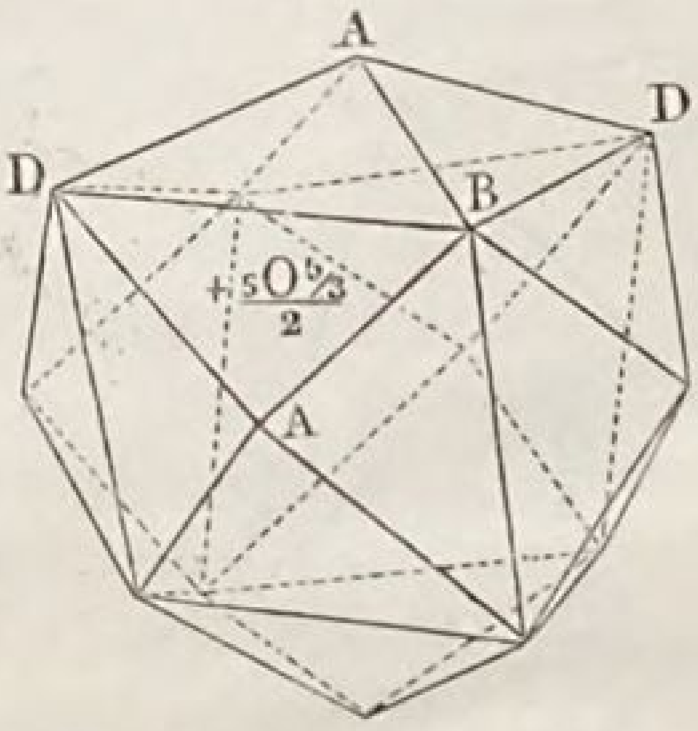


Fig. 137.

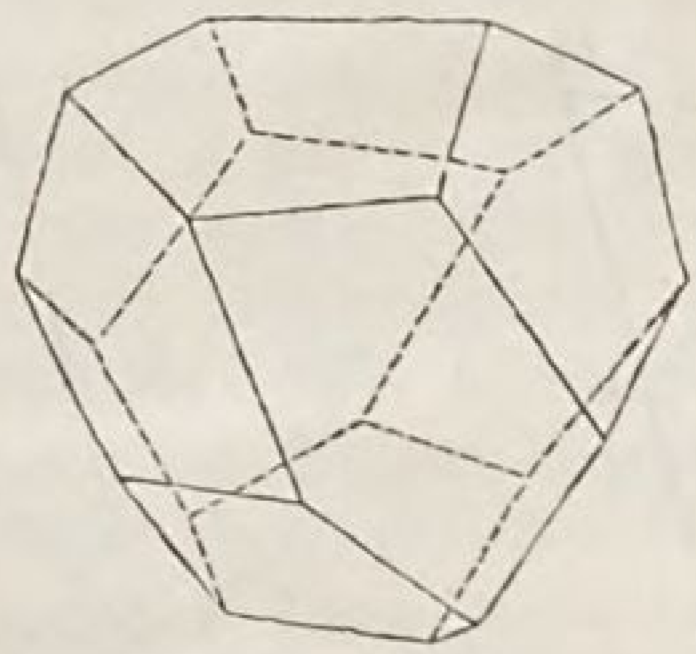
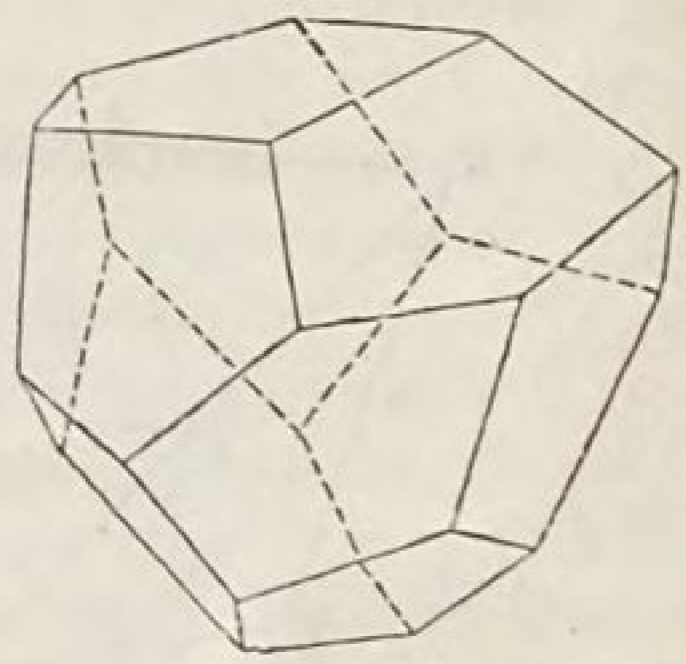


Fig. 138.



in zwei mit einander nicht congruenten Formen (Fig. 137 u. 138) auftritt. Jedes der beiden Hexakistetraëder liefert zwei solcher Pentagonaldodekaëder und diese vier Formen sind also die Tetardoëdrien des Hexakisoctaëders.

Alle nicht congruenten hemiëdrischen und alle tetardoëdrischen Formen zeigen die Eigenschaft der Circularpolarisation des Lichtes.

Ueber die innere Beschaffenheit der krystallisirten Körper wurde zuerst im Anschluss an Haüy's grundlegende Untersuchungen von Delafosse eine wahrscheinliche Vorstellung gegeben, die von Bravais[1]) eingehend verfolgt wurde. Dieselbe lässt sich kurz so schildern: Wenn eine Schaar unendlich vieler Parallelebenen gleichen Abstandes geschnitten wird von zwei analogen Schaaren irgend welchen anderen je gleichen Abstandes, so bildet die Gesammtheit der Schnittpunkte ein sogenanntes Raumgitter, d. h. ein Punktnetz mit parallelepipedischer Masche. In den Schnittpunkten liegen nach Bravais die Schwerpunkte der congruent und in paralleler Lage zu denkenden Krystallelemente. Diese Ansicht wurde hauptsächlich dadurch gestützt, dass die Eintheilung der Raumgitter nach dem verschiedenen Grade ihrer Symmetrie genau auf dieselben sieben Abtheilungen führt, welche bei den Krystallen als Krystallsysteme (das rhomboëdrische System als selbständiges System gerechnet) bekannt sind und dass sie sich nach den Untersuchungen von L. Sohncke[2]) als unmittelbare Folge aus dem möglichst evidenten Princip der regelmässigen Punktanordnung in den Krystallen ableiten zu lassen schien. Ihr stand entgegen, dass es unter den Raumgittern keines mit derartigen Symmetrieverhältnissen gibt, wie sie die hemiëdrischen Krystalle charakterisiren, so dass zur Erklärung dieser die Hülfshypothese gemacht werden musste, dass der hemiëdrische Charakter bei solchen Krystallen schon den Molecülen innewohne.

Bei der genannten Untersuchung Sohncke's war die stillschweigende Voraussetzung gemacht, dass alle Krystallelemente parallel liegen. Als Sohncke diese beschränkende Voraussetzung fallen liess[3]), lieferte die er-

[1]) Études cristallographiques par M. Auguste Bravais. Paris 1866. — [2]) Pogg. Ann. **132**, 75 (1867). — [3]) Die unbegrenzten regelmässigen Punktsysteme als Grundlage einer Theorie der Krystallstructur in: Verh. des naturw. Vereins zu Karlsruhe, 1876. Im Auszug Pogg. Ann. Ergänzungsband **7**, 337. Vollständigste Darstellung mit Prüfung der Theorie an der Erfahrung in: Entwickelung einer Theorie der Krystallstructur von L. Sohncke. Leipzig 1879.

schöpfende Ausführung der aus jenem Princip fliessenden Folgerungen nicht mehr die Bravais'schen Gitter allein, sondern Resultate, welche nun ohne Weiteres mit den Thatsachen der Krystallographie und Krystallophysik übereinstimmten. Denkt man sich danach einen Krystall aus lauter congruenten — nicht nothwendig parallel liegenden — Krystallelementen aufgebaut, von denen dahin gestellt bleibt, ob sie chemische Molecüle oder Aggregate von solchen sind, und ersetzt man jedes Krystallelement durch seinen Schwerpunkt, so lautet die Hypothese Sohncke's: Krystalle — unbegrenzt gedacht — sind regelmässige unendliche Punktsysteme, d. h. solche, bei denen um jeden Punkt herum die Anordnung der übrigen dieselbe ist, wie um jeden anderen Punkt. Die Auffindung aller regelmässigen Punktsysteme im Raume gelang vermittelst einer Untersuchung von Camille Jordan, durch welche die Aufgabe auf eine solche der Geometrie der Bewegung zurückgeführt wurde. Denkt man sich ein unendliches regelmässiges Punktsystem in der Ebene aus seiner Lage herausgerückt, so kann man dasselbe durch bestimmte Bewegungen — Schiebungen, Drehungen und Schraubungen um gewisse gegebene Axen — mit sich selbst wieder zur Deckung bringen. Jedes solche Punktsystem ist nun durch die Art und die Zahl dieser Bewegungen, welche man als Bewegungsgruppe bezeichnet, charakterisirt und dadurch die Aufgabe, alle Gattungen unendlich vieler regelmässiger Punktsysteme zu finden, auf die alle Gattungen von Bewegungsgruppen zu ermitteln, zurückgeführt, eine Aufgabe, welche schon von Camille Jordan gelöst war.

Als mögliche Structurformen krystallisirter Körper ergaben sich 66 unendliche regelmässige Punktsysteme, welche nach der Zahl der Drehungsaxen in sieben Classen zerfallen, die genau den sieben Krystallsystemen (das rhomboëdrische System als selbständiges System betrachtet) entsprechen. Zweizählige (binäre), dreizählige (ternäre, rhomboëdrische), vierzählige (quaternäre, quadratische), sechszählige (senäre, hexagonale) Axen (Symmetrieaxen) nennt Sohncke solche Grade eines unendlichen regelmässigen Punktsystems, um welche entweder eine Drehung allein, oder eine Drehung mit gleichzeitiger Verschiebung längs derselben (d. h. eine Schraubung) resp. um $\frac{2\pi}{2}$, $\frac{3\pi}{2}$, $\frac{2\pi}{4}$, $\frac{2\pi}{6}$ ausgeführt werden muss, damit das System mit sich selbst wieder zur Deckung gelange. Nach diesen Drehungsaxen haben wir dann folgende sieben Systeme:

1) das klinorhomboidische (trikline) System, ohne Drehungsaxe;
2) das klinorhombische (monokline), mit einer zweizähligen Drehungsaxe;
3) das rhombische mit zweizähligen Drehungsaxen nach drei senkrechten Richtungen;
4) das quadratische mit einer vierzähligen Drehungsaxe;
5) das rhomboëdrische mit einer dreizähligen Drehungsaxe;
6) das hexagonale mit einer sechszähligen Drehungsaxe;

7) das reguläre mit drei zweizähligen oder drei vierzähligen und vier dreizähligen Drehungsaxen. Die letzteren liegen parallel den Diagonalen, die anderen parallel den Kanten des Würfels.

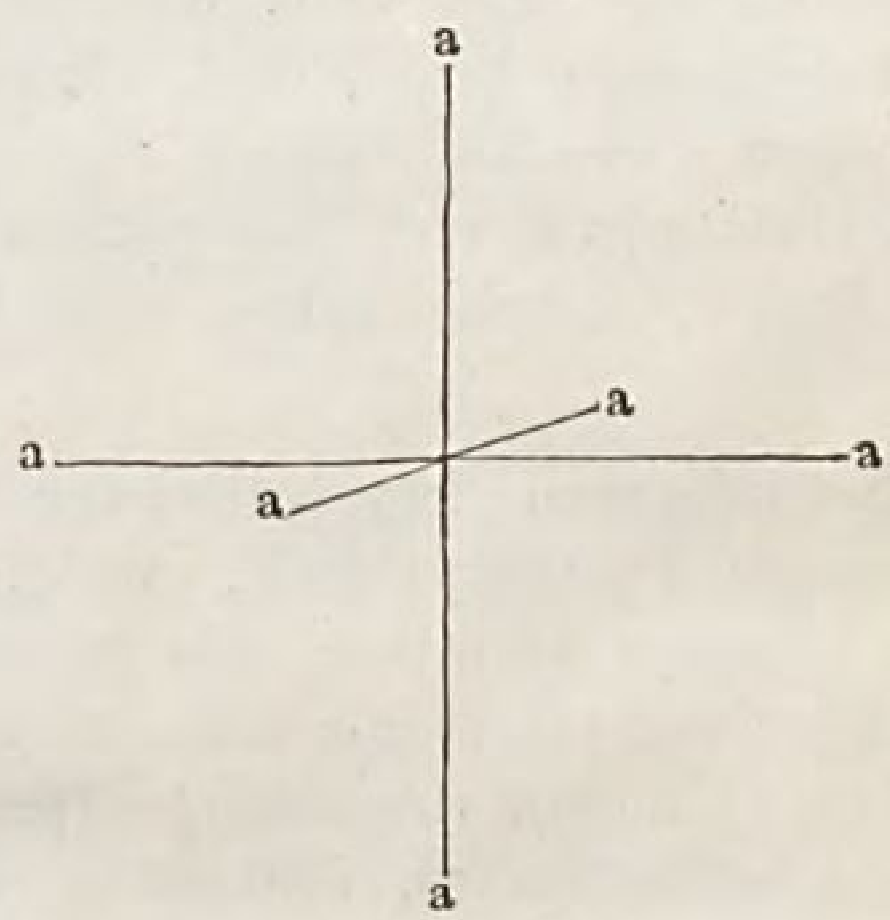
Das optische Drehungsvermögen der Körper erklärt sich wahrscheinlich aus einer schraubenförmigen Anordnung der Molecüle.

Wir wollen nun die einzelnen Krystallsysteme kurz besprechen.

Reguläres System.

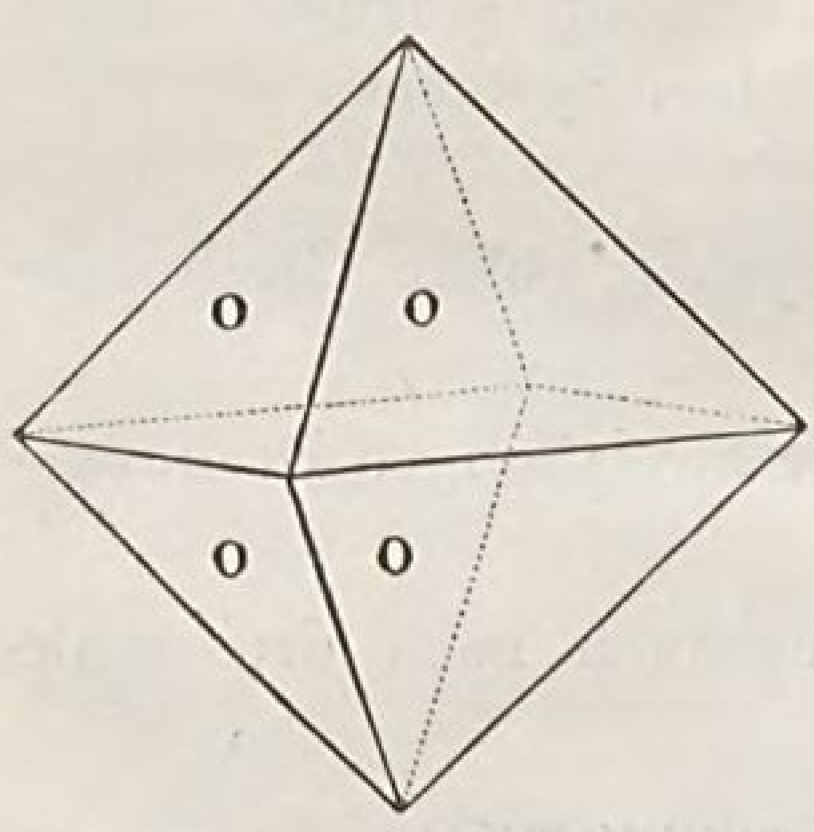
Dieses System besitzt drei unter einander rechtwinklige, gleichlange Axen, wie Fig. 139 zeigt. Die allgemeinste Form desselben ist das Acht-

Fig. 139.



undvierzigflach mit dem Parameterverhältniss $a : na : ma$. Die einfacheren Formen leiten sich daraus ab, indem man $n = m$ oder diese Grössen $= 1$ oder $= \infty$ setzt. Man erhält so:

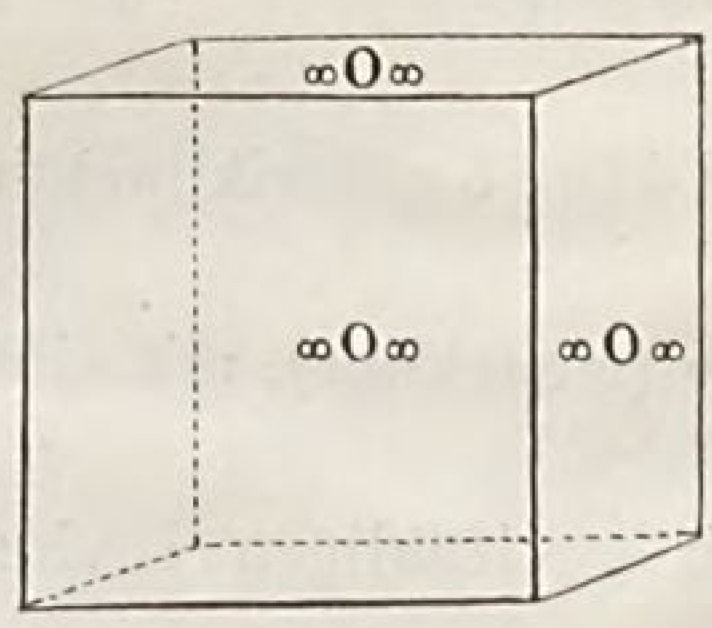
Fig. 140.



Octaëder.

a : a : a oder O

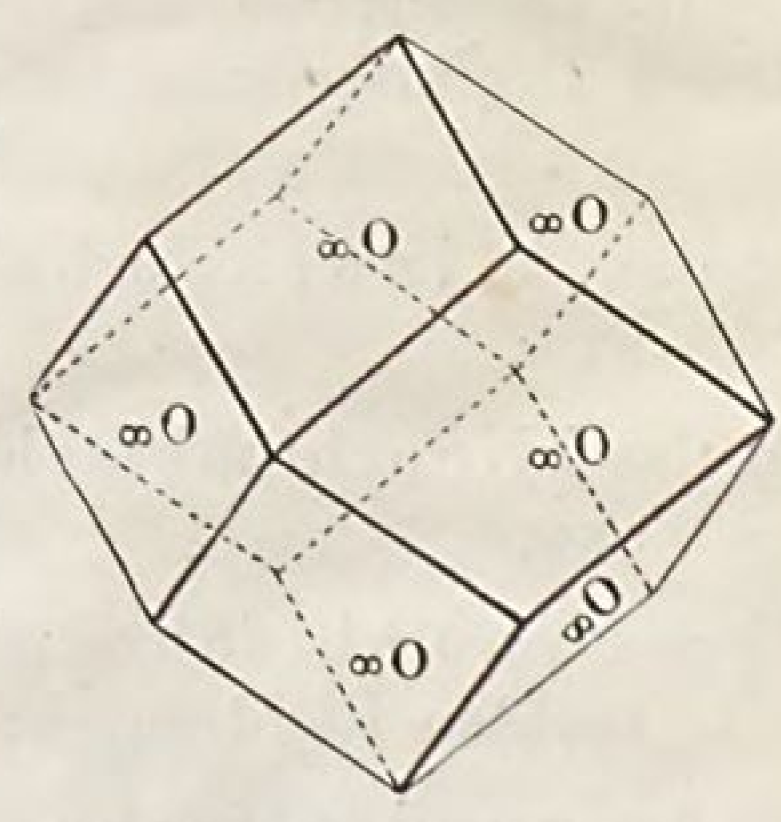
Fig. 141.



Würfel

$a : \infty a : \infty a$ oder $\infty O \infty$

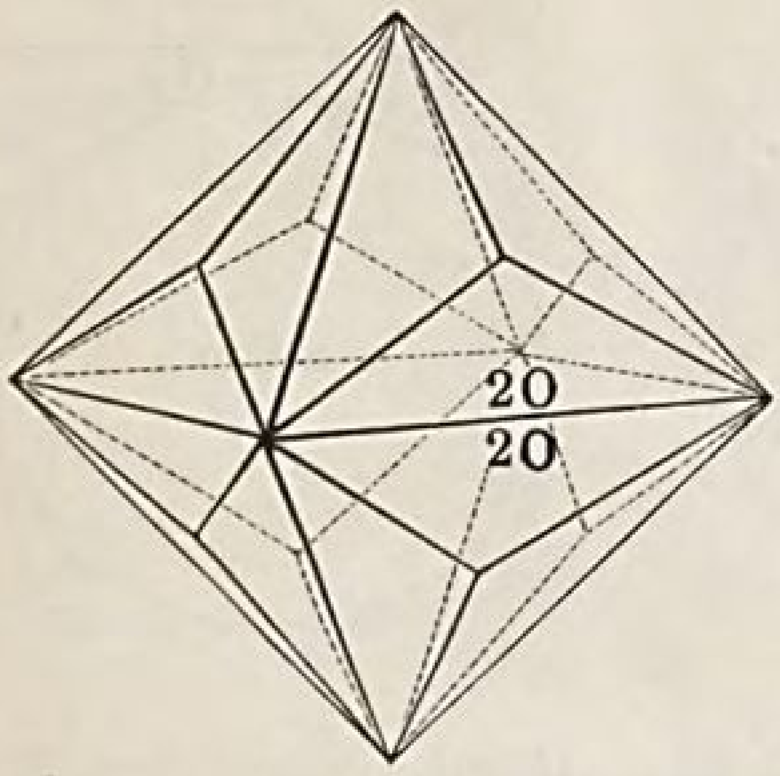
Fig. 142.



Rhombendodekaëder (Zwölfflächner)

$a : a : \infty a$ oder ∞O

Fig. 143.

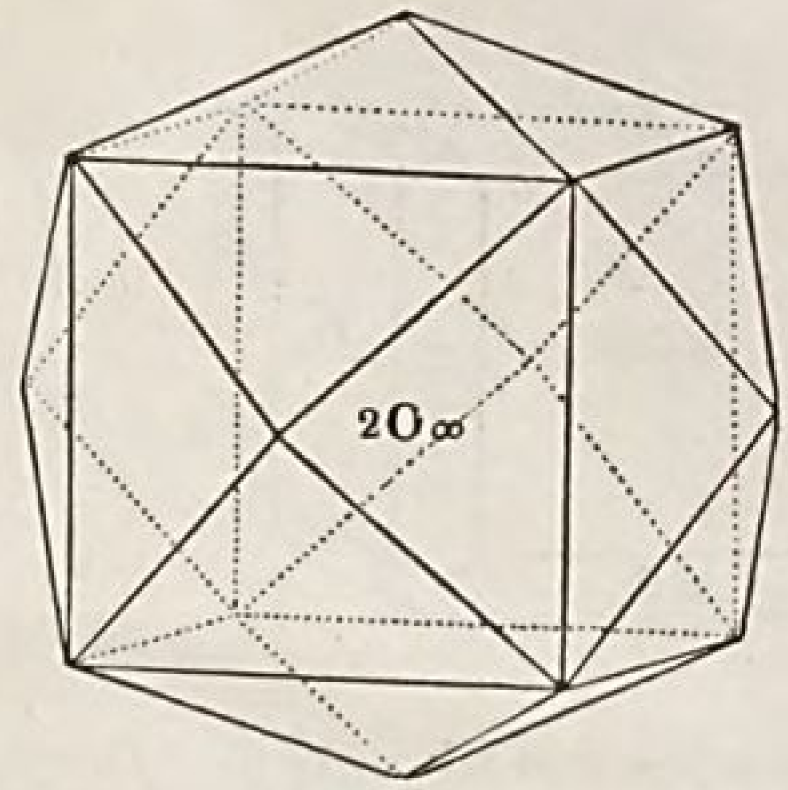


Triakisoctaëder, Pyramidenoctaëder
(Dreimalachtflächner)

$a : a : ma$ oder $m\,O$

$m = \frac{2}{2}, = 2$ oder $= 3$

Fig. 144.

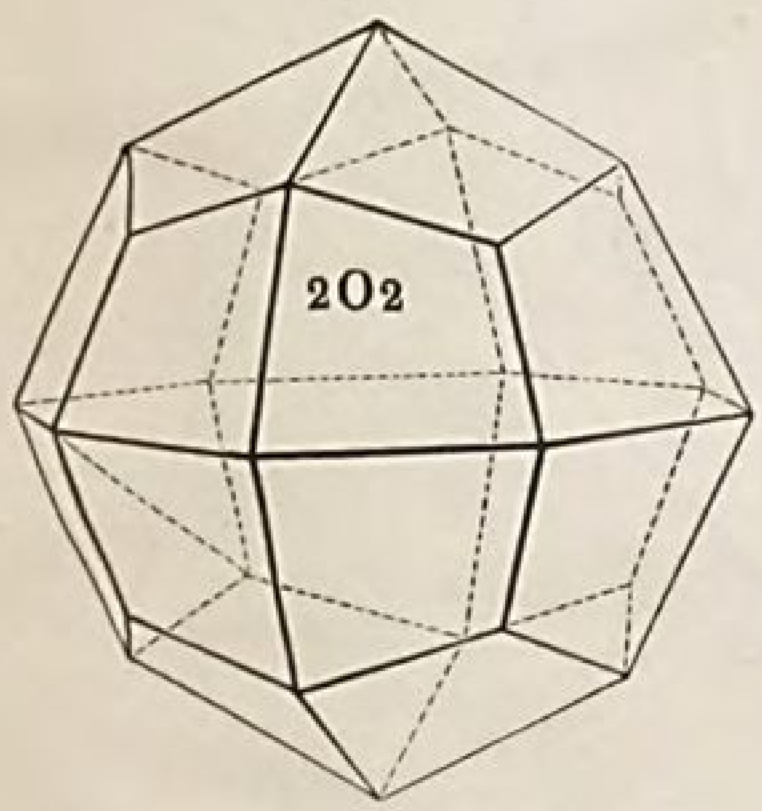


Tetrakishexaëder, Pyramidenwürfel,
(Viermalsechsflächner)

$a : ma : \infty\, a$ oder $m\,O\,\infty$

$m = \frac{3}{2}, = 2$ oder $= 3$

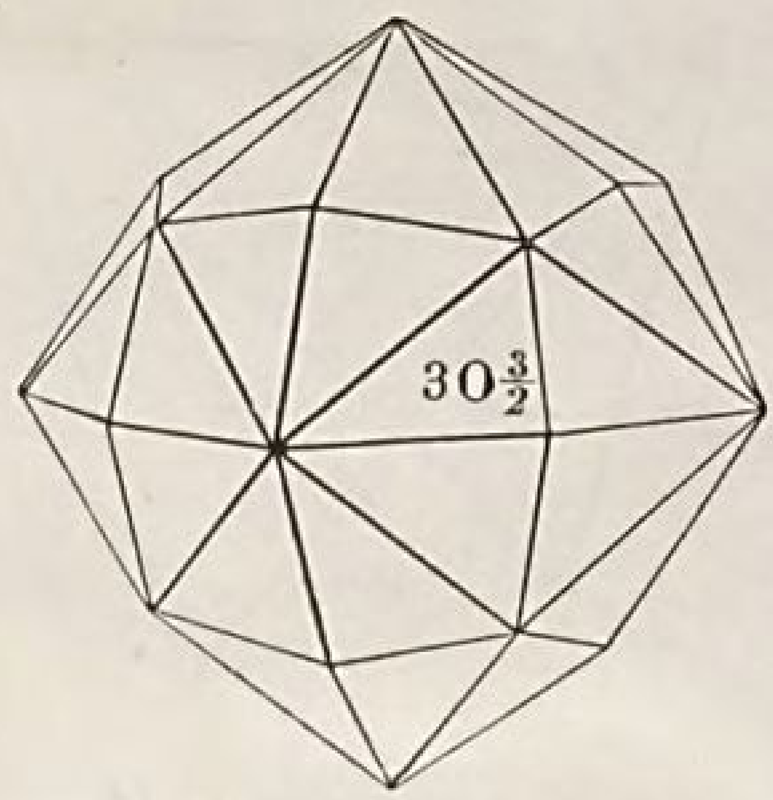
Fig. 145.



Ikositetraëder
(Vierundzwanzigflächner)

$a : ma : ma$ oder $m\,O\,m$, $m = 2$ oder $= 3$

Fig. 146.

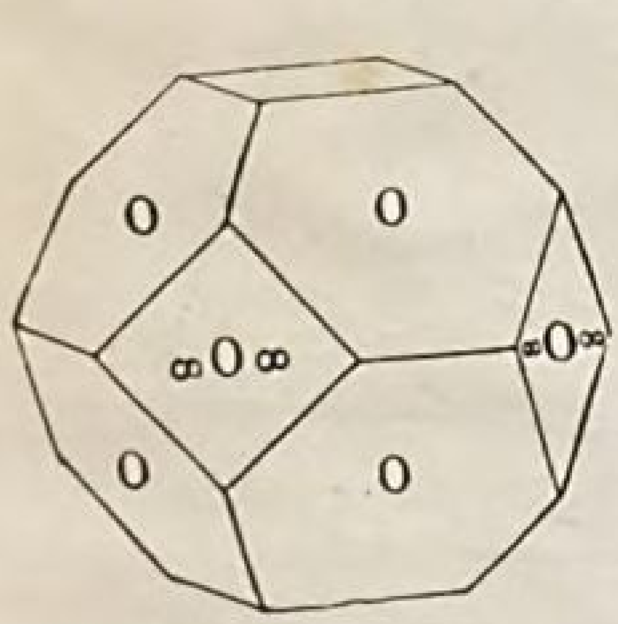


Hexakisoctaëder
(Achtundvierzigflächner)

$a : ma : na$ oder $m\,O\,n$

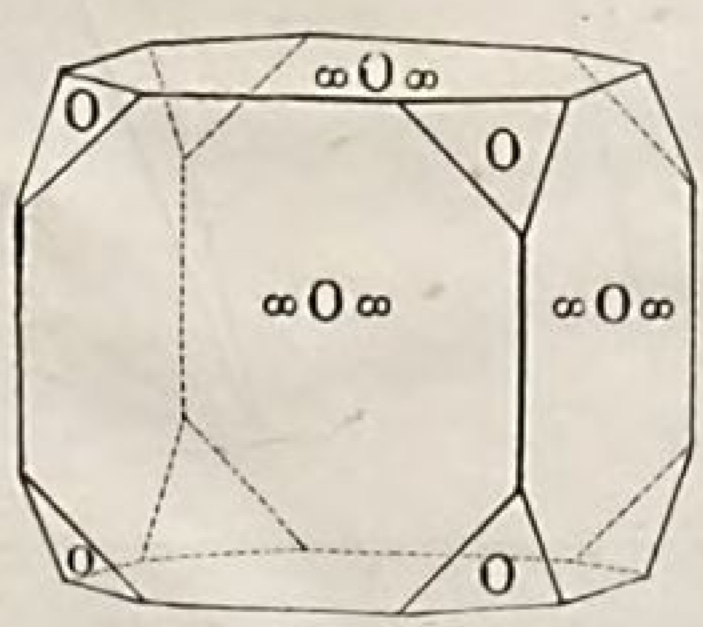
Einfache Combinationen dieser sieben einfachen Formen sind in den Figuren 147 bis 152 abgebildet:

Fig. 147.



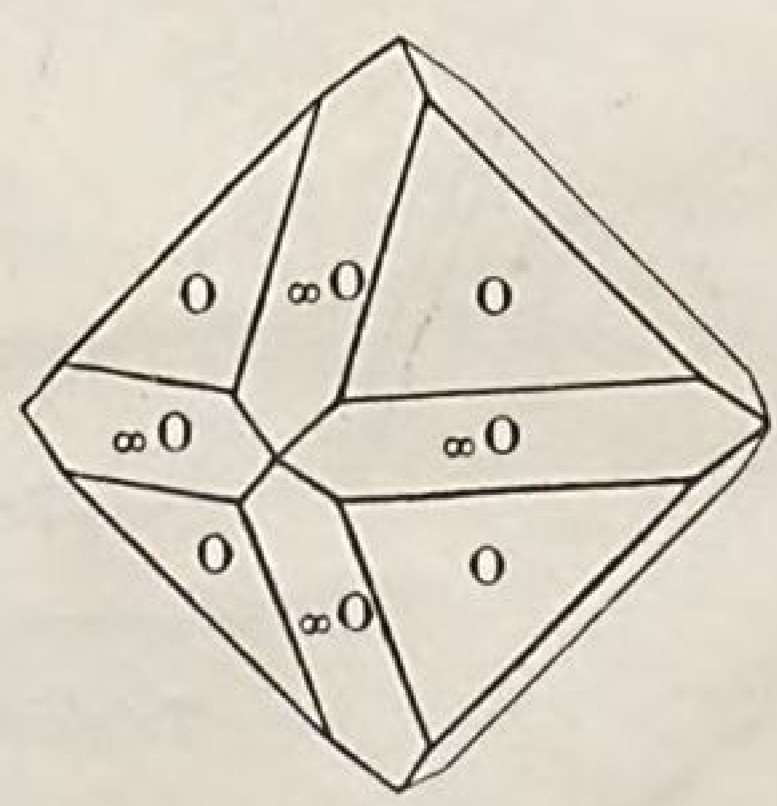
Combination von Würfel und Octaëder

Fig. 148.



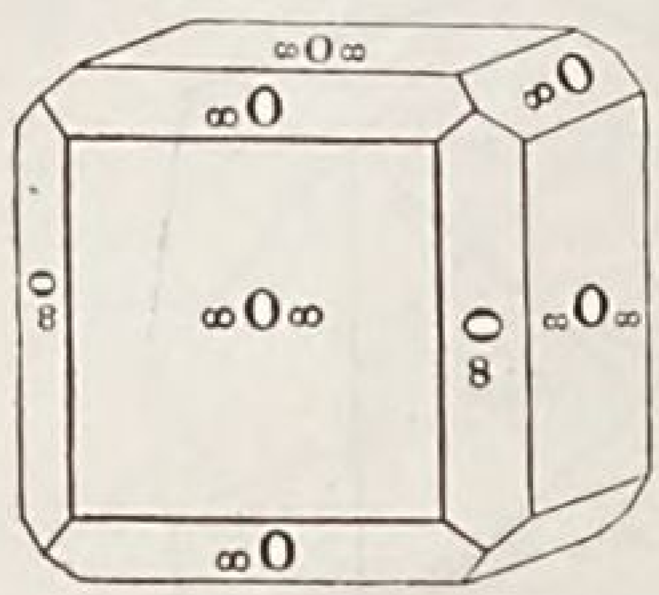
Combination von Würfel und Octaëder

Fig. 149.



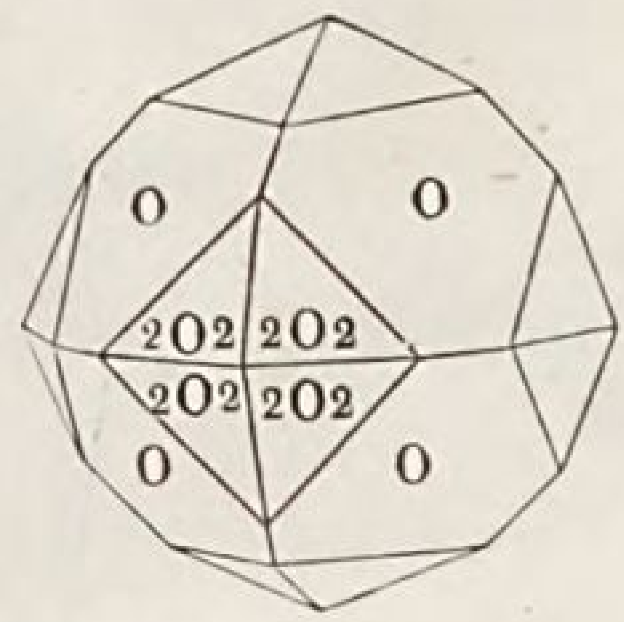
Combination von Rhombendodekaëder und Octaëder

Fig. 150.



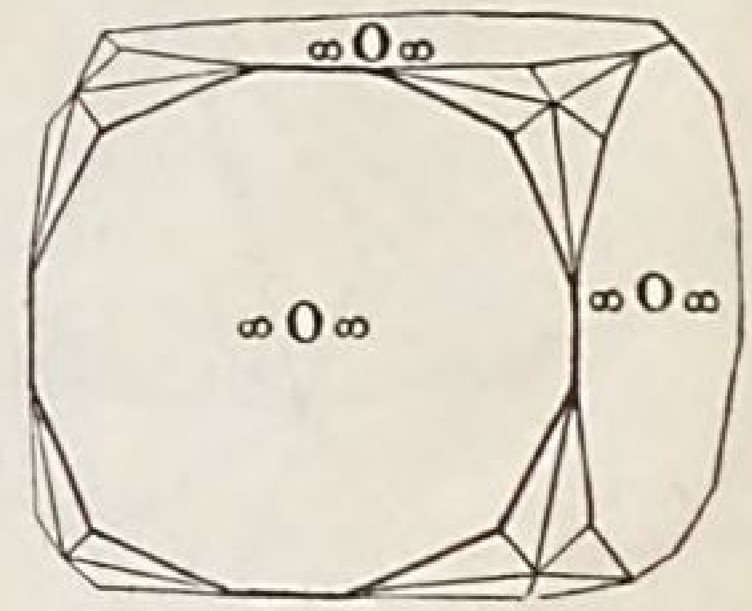
Combination von Rhombendodekaëder und Würfel

Fig. 151.



Combination von Ikositetraëder und Octaëder

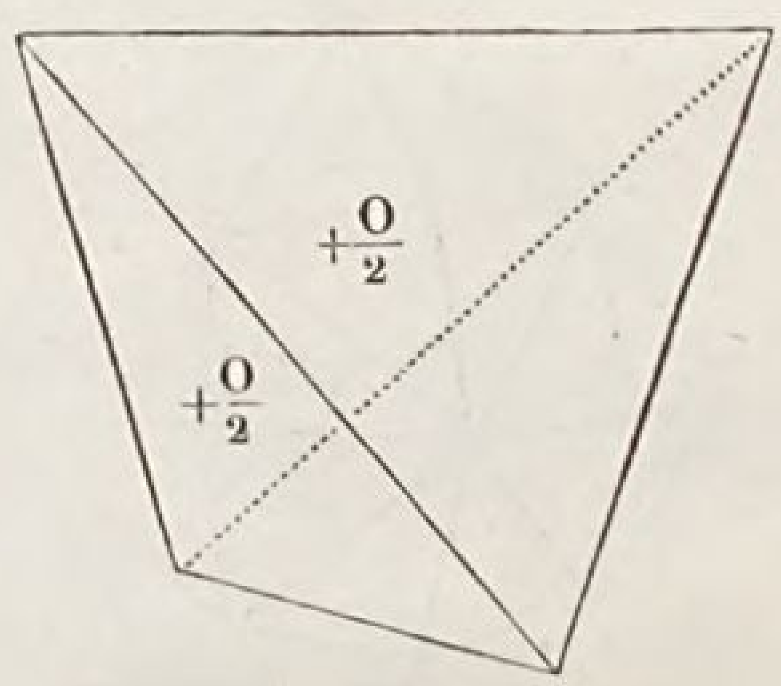
Fig. 152.



Combination von Hexakisoctaëder und Würfel

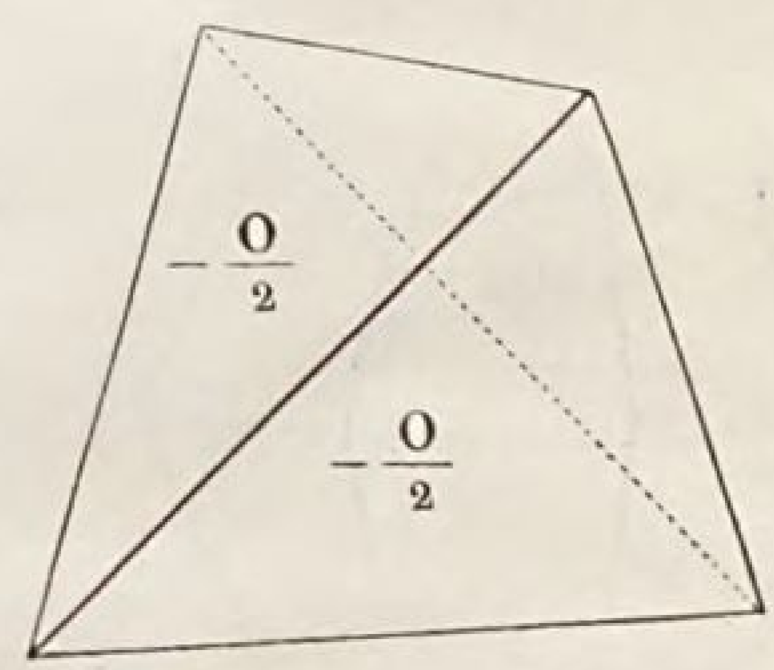
Ausser den holoëdrischen Formen kommen noch hemiëdrische vor und zwar:

Fig. 153.



Tetraëder $+\frac{O}{2}$

Fig. 154.



Tetraëder $-\frac{O}{2}$

Fig. 155.

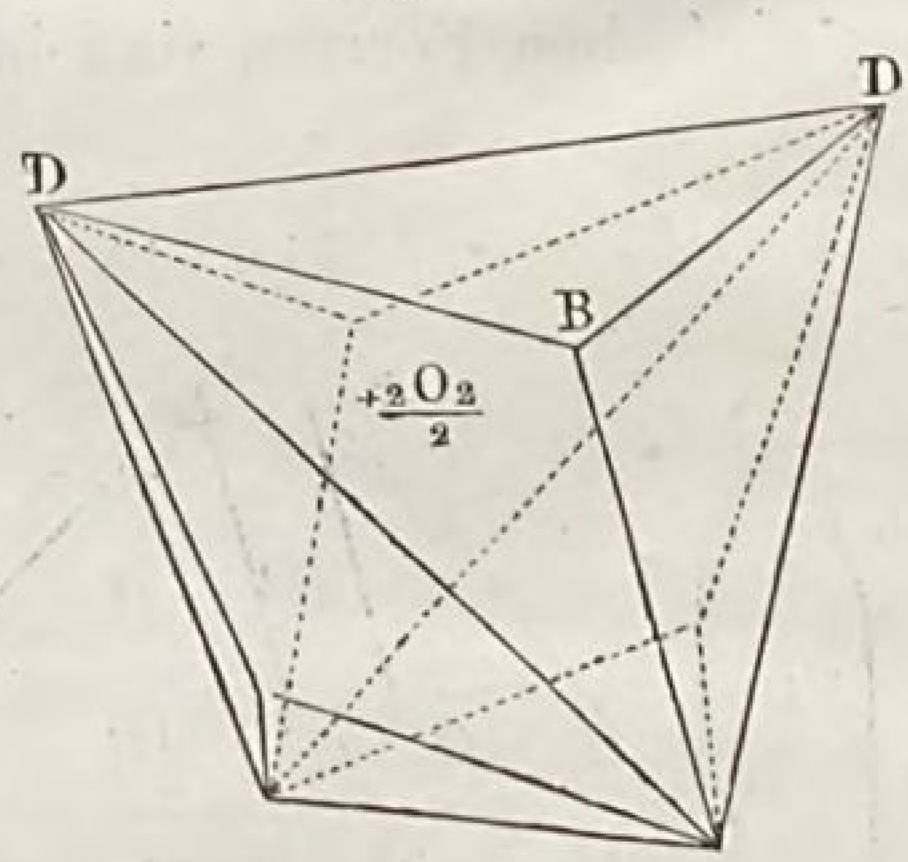
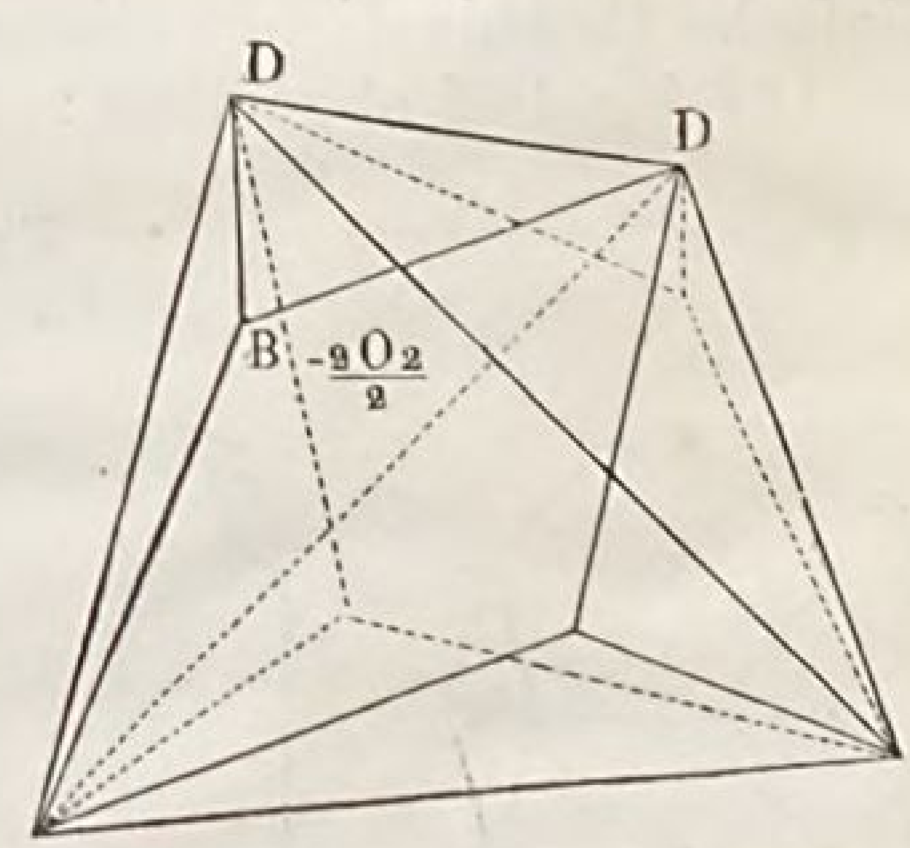


Fig. 156.



Triakistetraëder oder Dreimalvierflächner

$+\frac{mOm}{2}$ $-\frac{mOm}{2}$

Fig. 157.

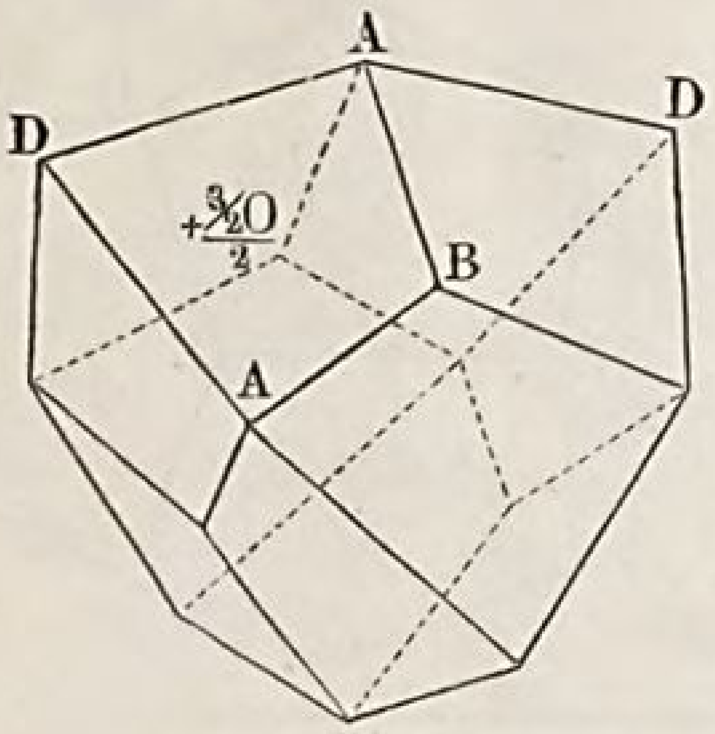
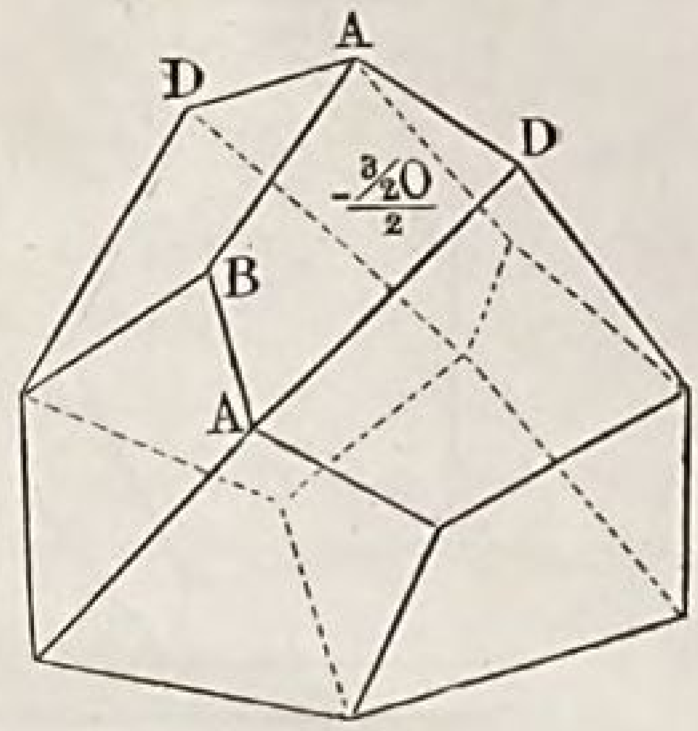


Fig. 158.



Deltoïddodekaëder

$+\frac{mO}{2}$ $\qquad$ $-\frac{mO}{2}$

Fig. 159.

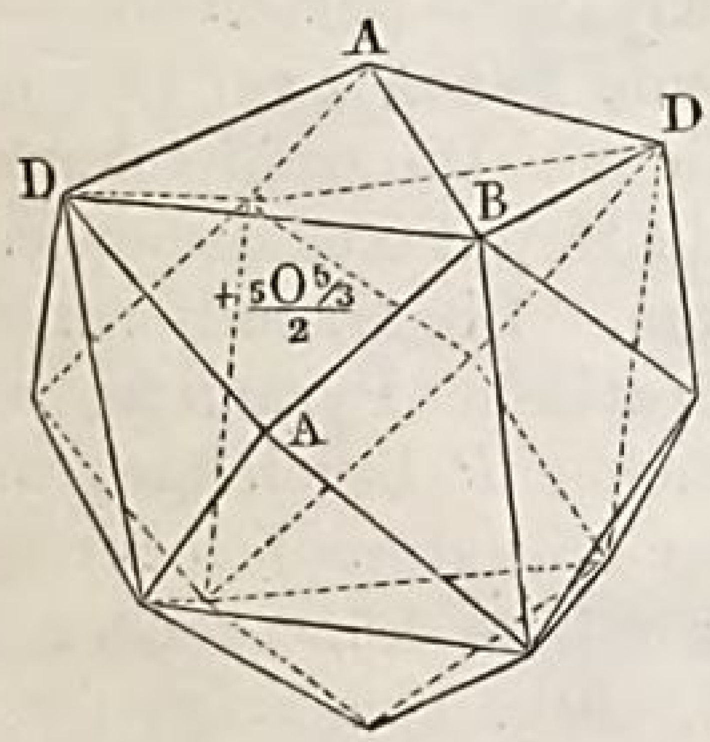
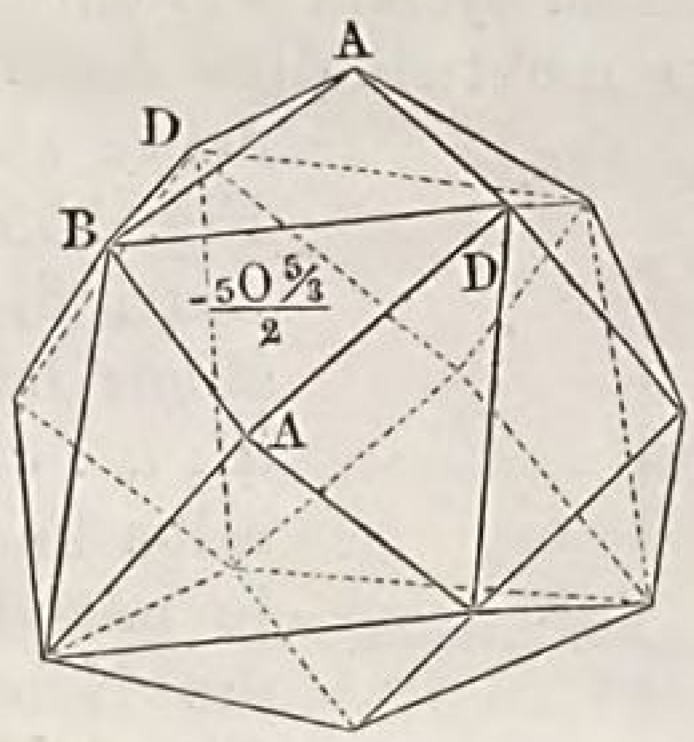


Fig. 160.



Hexakistetraëder

$+\frac{m\,O\,n}{2}$ $\qquad$ $-\frac{m\,O\,n}{2}$

Fig. 161.

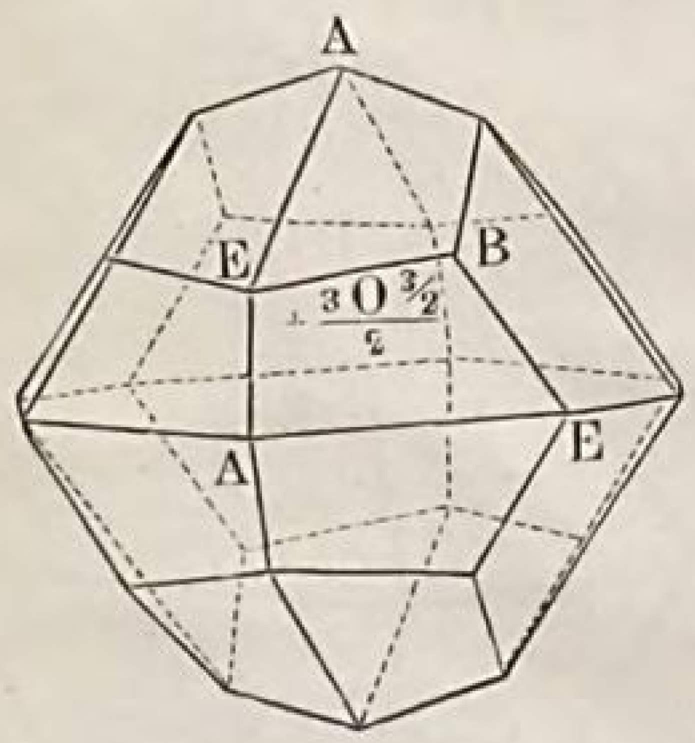
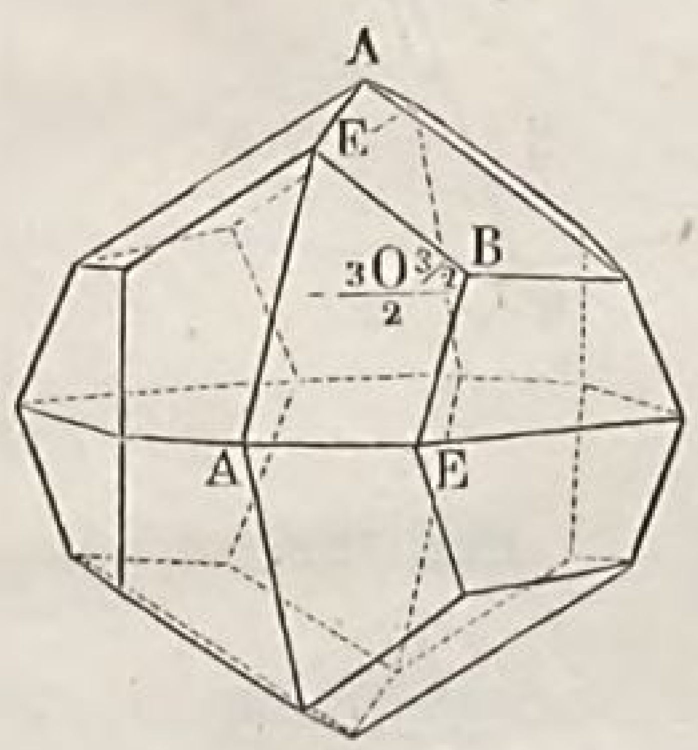


Fig. 162.



Dyakisdodekaëder oder Trapezoïdikositetraëder

$+\frac{m\,O\,n}{2}$ oder $+\left[\frac{m\,O\,n}{2}\right]$ $\qquad$ $-\frac{m\,O\,n}{2}$ oder $-\left[\frac{m\,O\,n}{2}\right]$

Fig. 163.

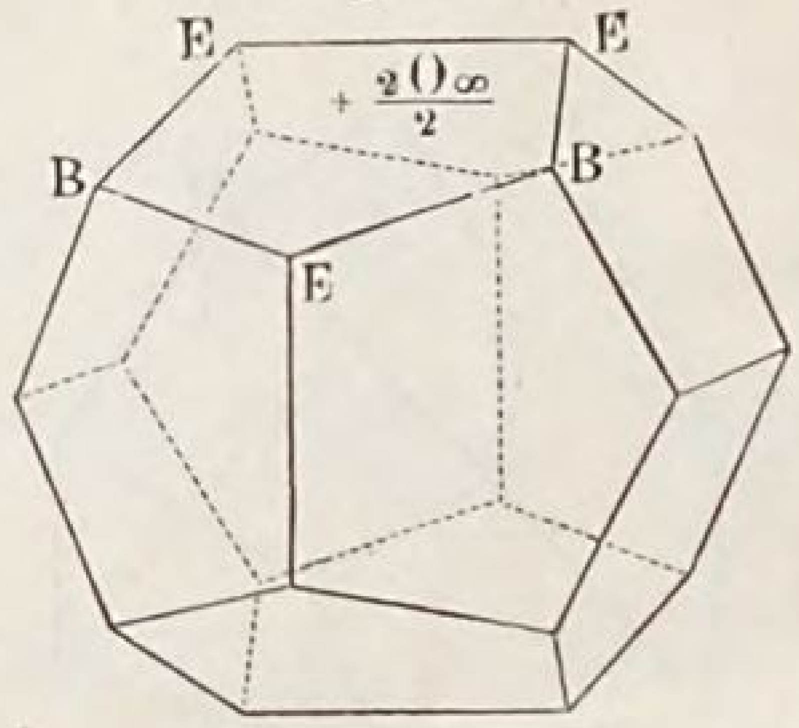
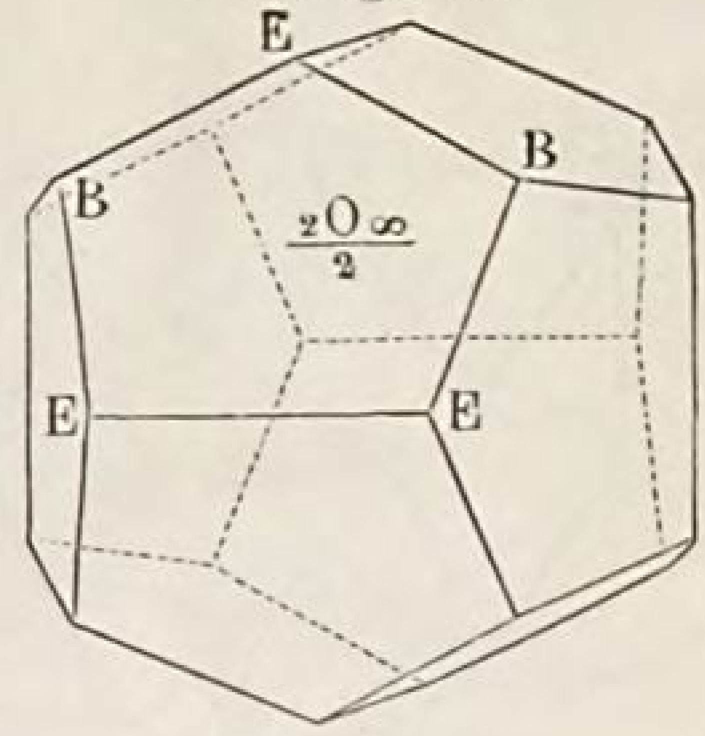


Fig. 164.



Pentagonaldodekaëder oder Pyritoëder

$+\frac{mO\infty}{2}$ $-\frac{mO\infty}{2}$

Quadratisches System.

Zu diesem System werden diejenigen Krystalle gerechnet, welche drei zu einander rechtwinklige Axen besitzen, von denen zwei gleich sind, die dritte aber ungleich ist. Die ungleichartige Axe c, Fig. 165, heisst die Hauptaxe, die zwei gleichen Axen die Nebenaxen. Die Grundform dieses Systems ist die quadratische Pyramide, welche mit $a : a : c$ oder einfacher P bezeichnet wird. Dieselbe kann entweder eine stumpfe oder spitze sein, je nachdem die Hauptaxe kürzer oder länger als die Nebenaxen ist. Fig. 166 zeigt eine stumpfe, Fig. 167 eine spitze Pyramide. Häufig kommen Combinationen vor, bei denen mehrere Pyramiden von ungleicher Hauptaxe auftreten, wie Fig. 168. Man betrachtet dabei die spitzere Pyramide als Grundform, die andere als Nebenform. Erstere

Fig. 165.

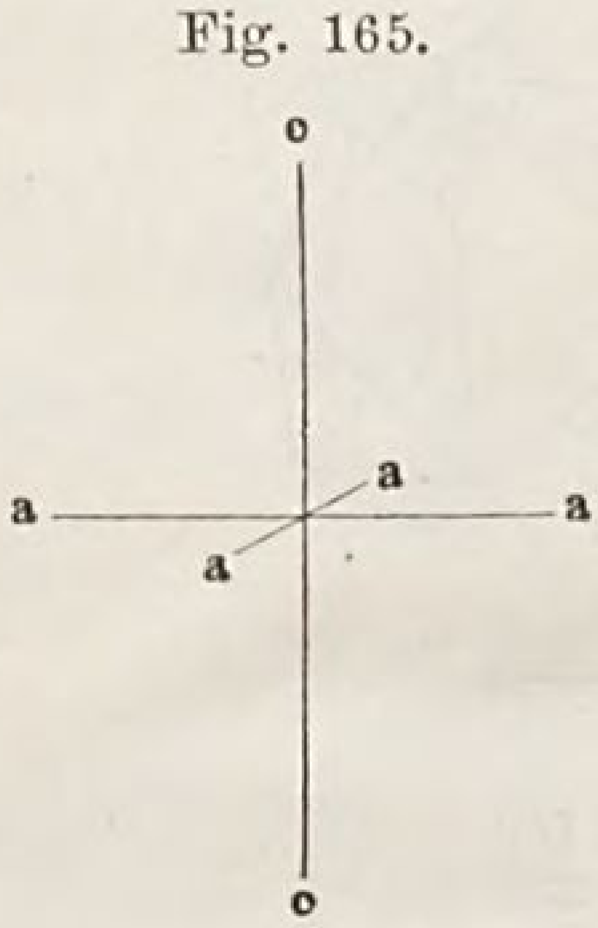


Fig. 166.

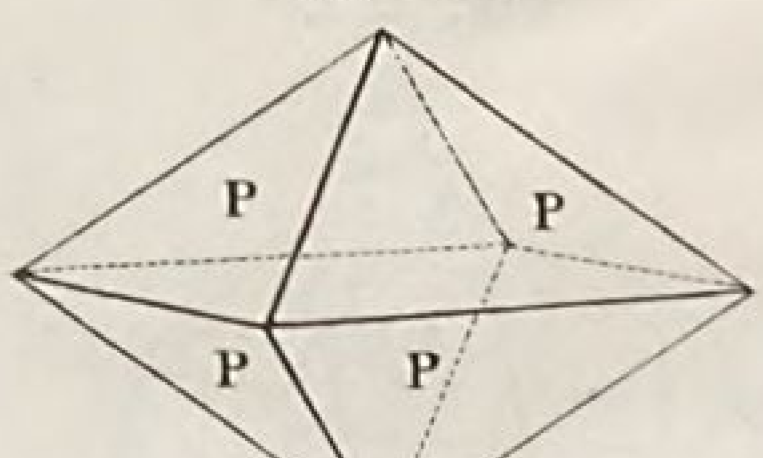


Fig. 167.

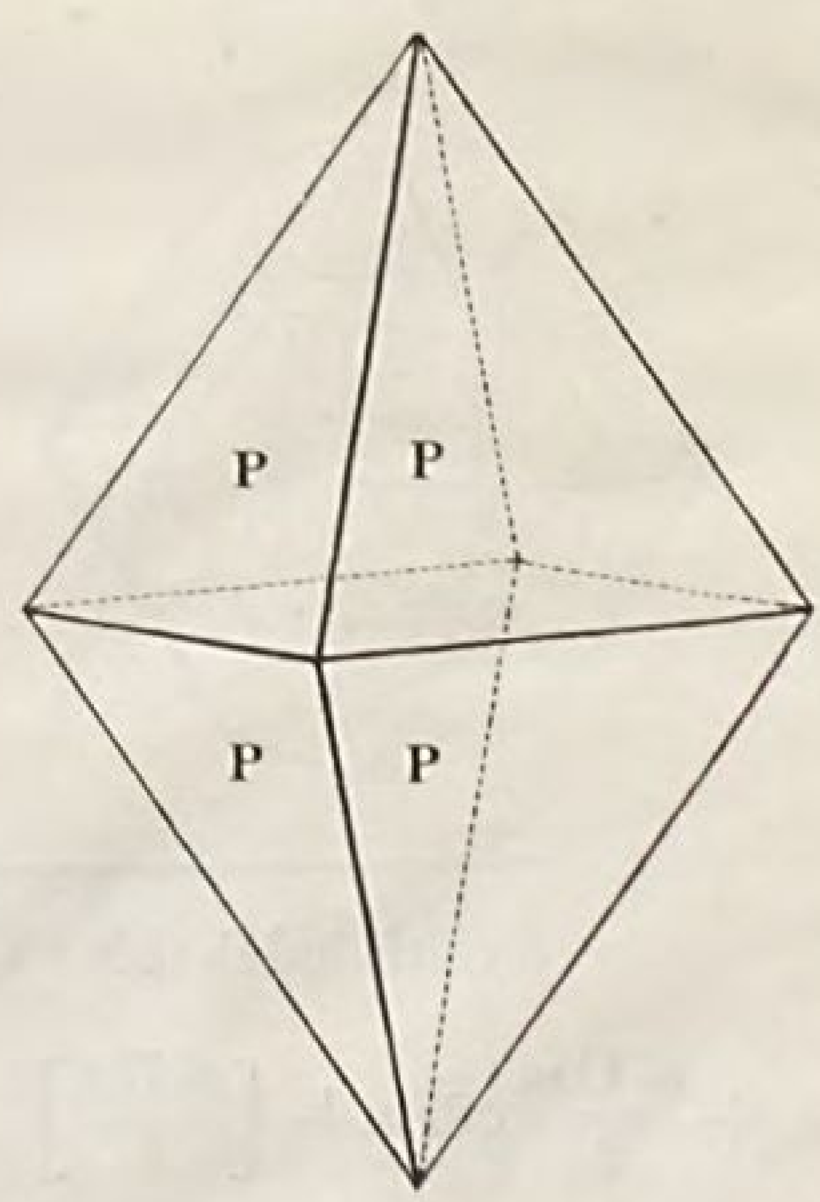
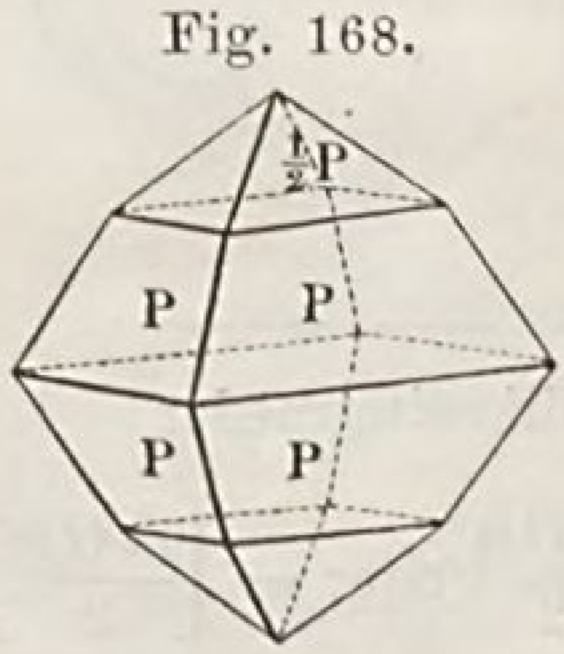


Fig. 168.



wird gewöhnlich mit P, die zweite mit (im Verhältniss zur Länge einer Nebenaxe) mfach längerer oder nfach kürzerer Hauptaxe als die der Grundform ist, mit mP oder nP bezeichnet.

Die eben besprochenen Pyramiden schneiden die beiden Nebenaxen in gleichem Abstande vom Mittelpunkt. Solche Pyramiden werden Pyramiden erster Ordnung genannt. Man unterscheidet von denselben die Pyramiden zweiter Ordnung, bei denen jede Fläche mit einer Nebenaxe parallel ist. Figur 169 zeigt eine solche Pyramide zweiter Ordnung, Fig. 170 zwei Pyramiden erster und zweiter Ordnung in einander gezeichnet und Fig. 171 eine Combination der zwei Pyramiden. Das Zeichen der Pyramiden zweiter Ordnung ist $a : \infty a : mc$ oder abgekürzt $mP\infty$.

Fig. 169.

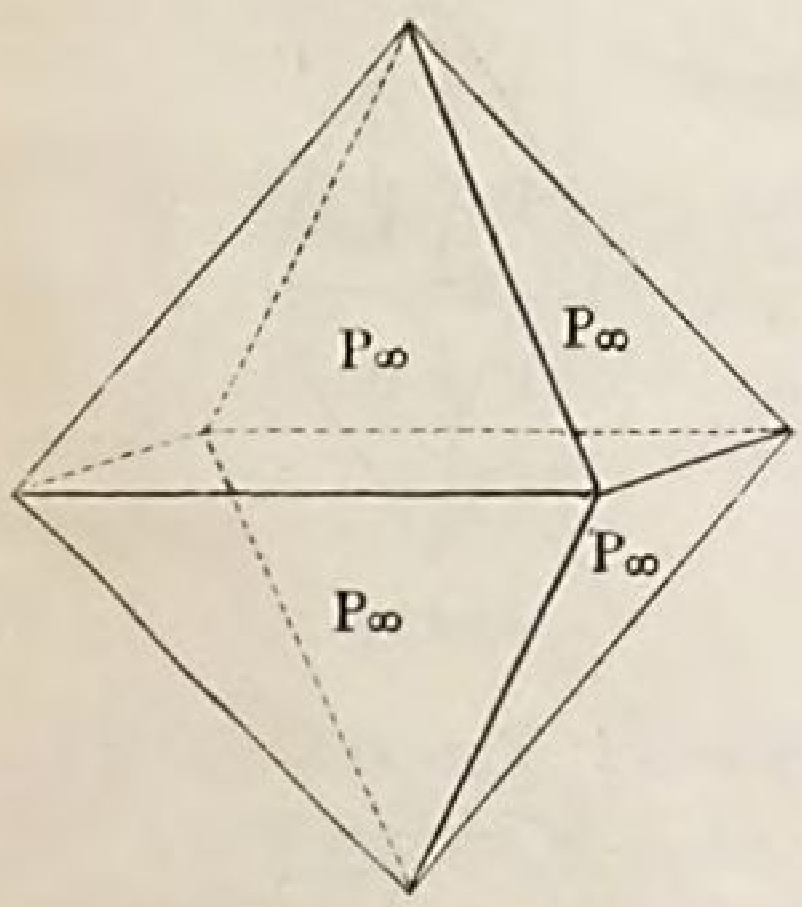


Fig. 170.

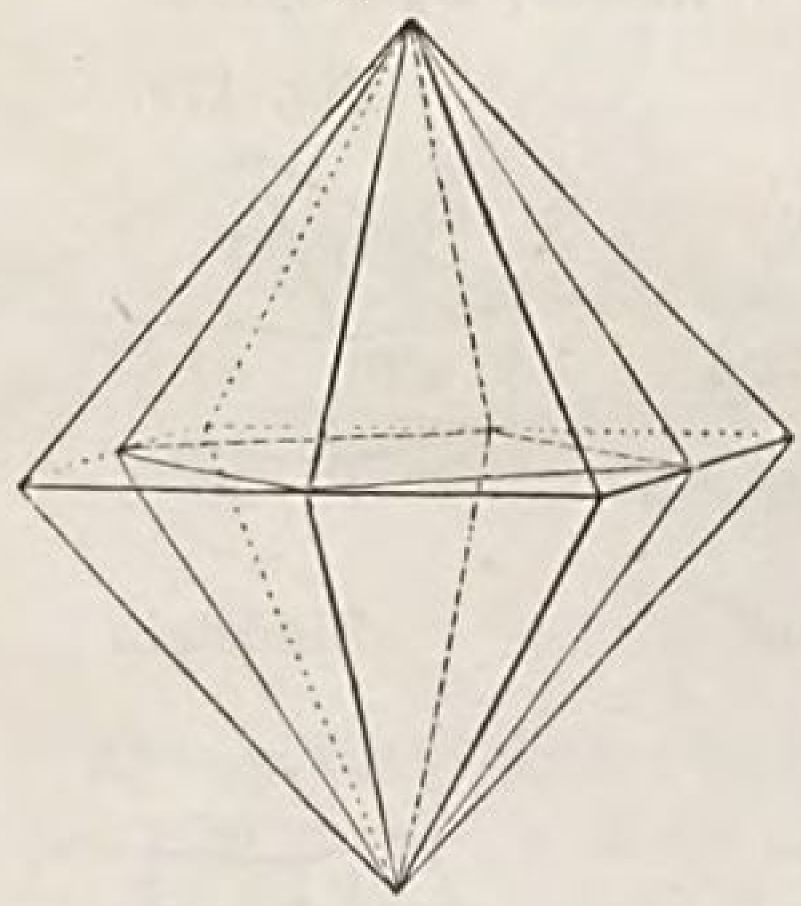
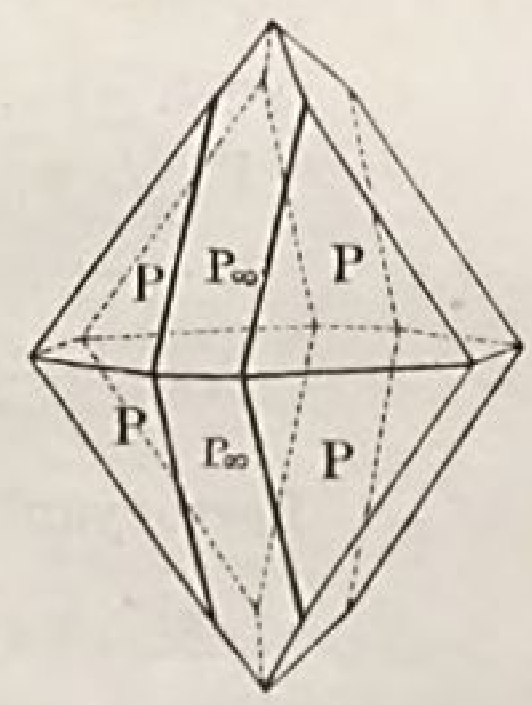


Fig. 171.



Eine weitere einfache Form dieses Systems ist das quadratische Prisma, eine ungeschlossene Form. Man unterscheidet zwischen dem quadratischen Prisma erster Ordnung $a : a : \infty c$ oder ∞P, Fig. 172, von dessen Flächen jede die beiden Nebenaxen gleich weit vom Mittelpunkte

Fig. 172.

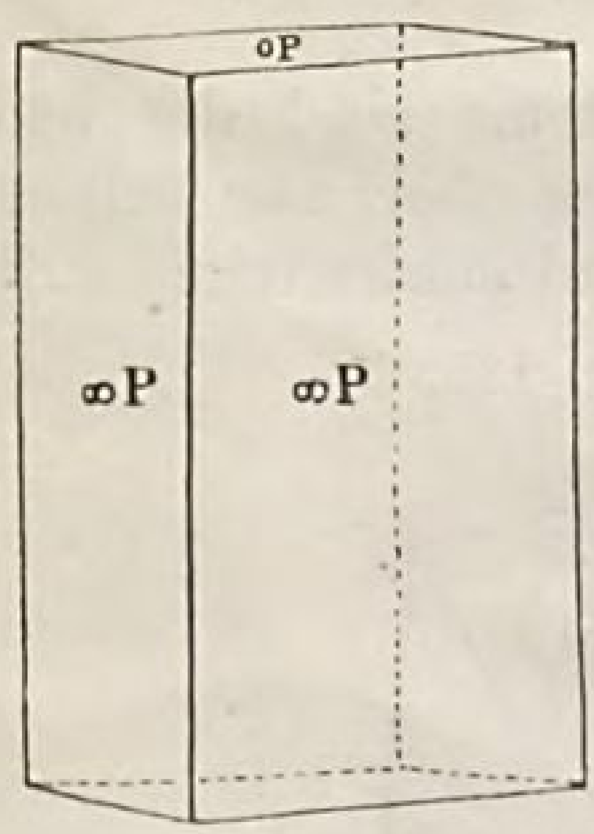
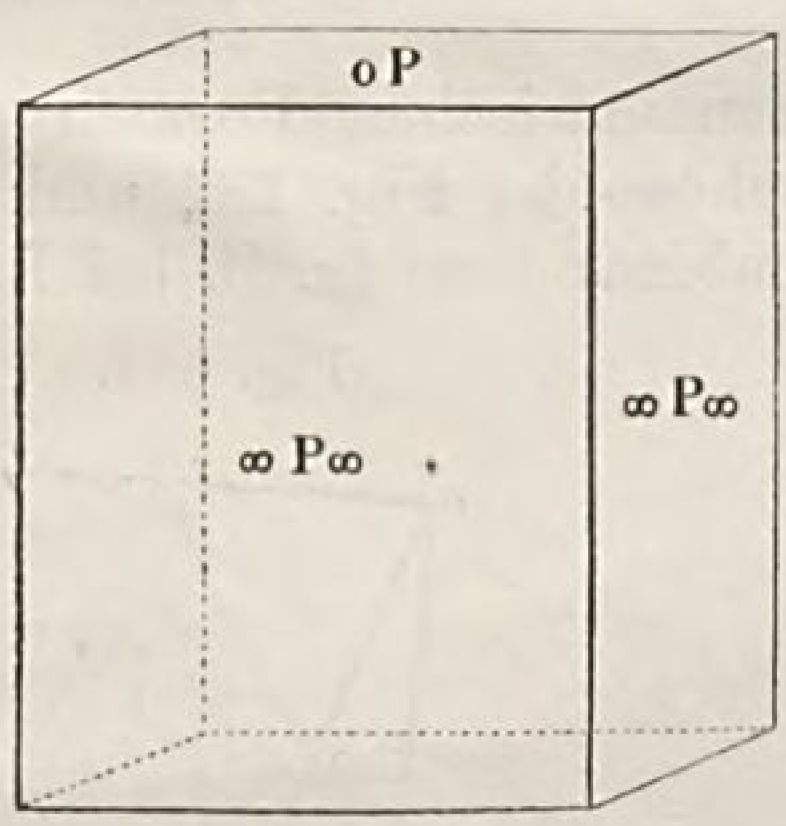
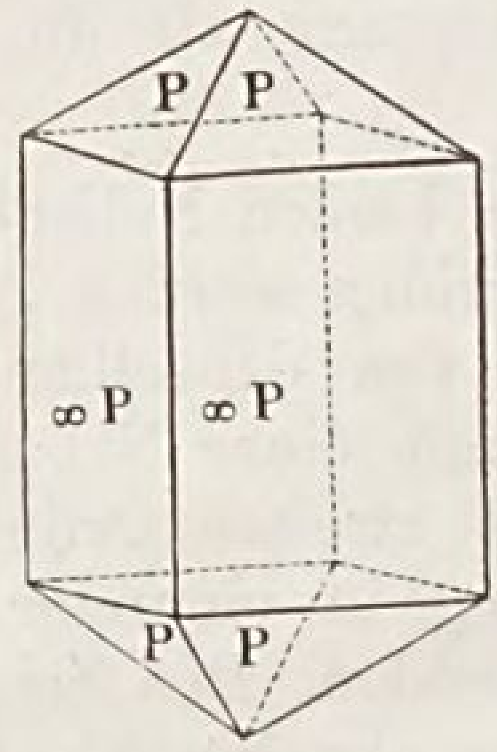


Fig. 173.



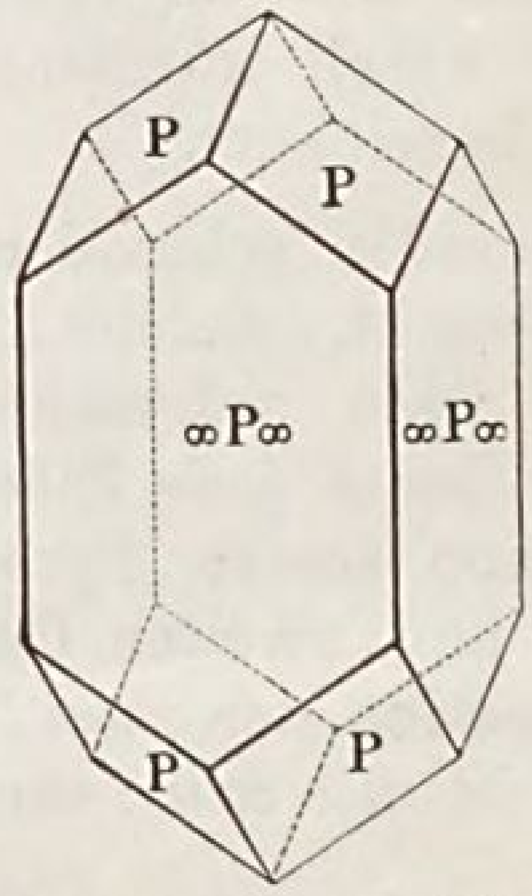
schneidet, und dem quadratischen Prisma zweiter Ordnung $a : \infty a : \infty c$ oder $\infty P \infty$, Fig. 173, von dessen Fläche jede eine Nebenaxe schneidet und der anderen parallel ist. Die Endflächen dieser beiden Prismen, welche die Hauptaxe schneiden und den beiden Nebenaxen parallel sind, werden mit $\infty a : \infty a : c$ oder $0P$ bezeichnet. Einige Combinationen dieses Systems zeigen beistehende Figuren, deren vorkommende Flächen aus den beigefügten Zeichen zu ersehen sind.

Fig. 174.



saures phosphorsaures Kalium, Zircon

Fig. 175.



Zircon, Apophyllit

Fig. 176.

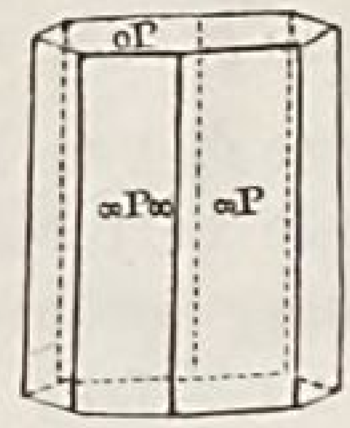
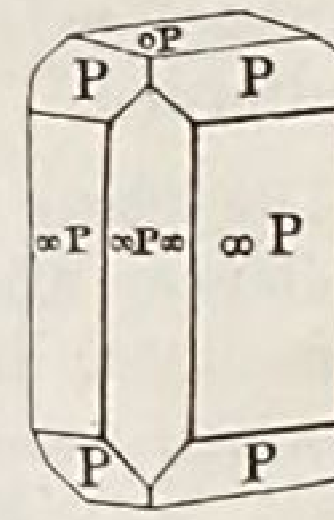
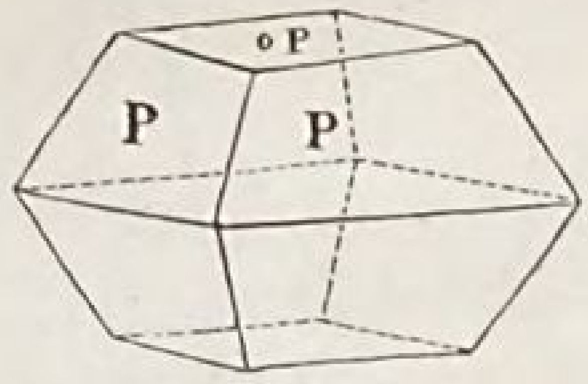


Fig. 177.



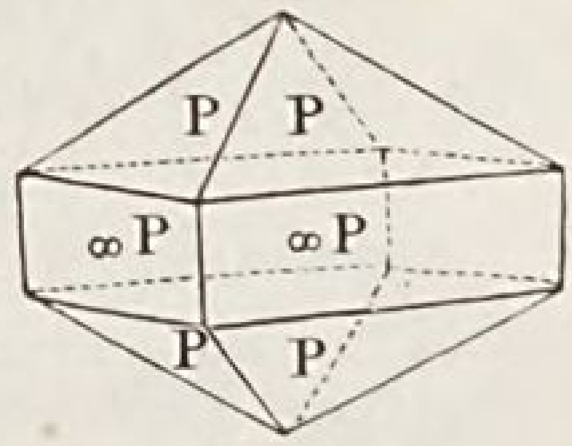
Kupfer-Calciumacetat

Fig. 178.



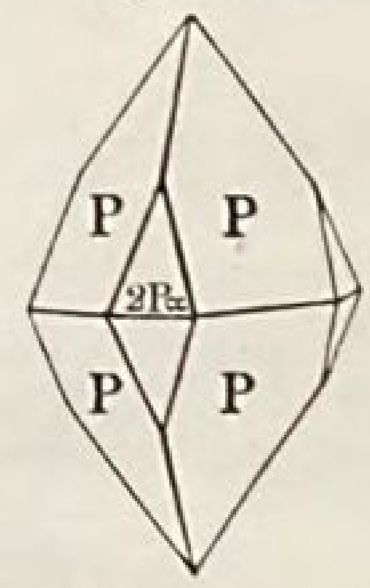
Ferrocyankalium

Fig. 179.



Zinnstein

Fig. 180.



Anatas

Fig. 181.

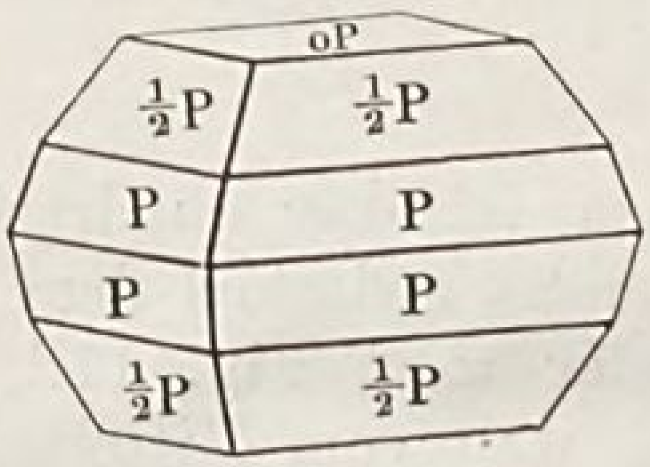


Fig. 182.

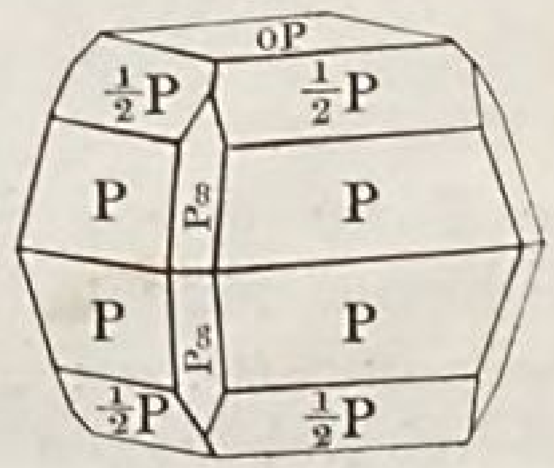
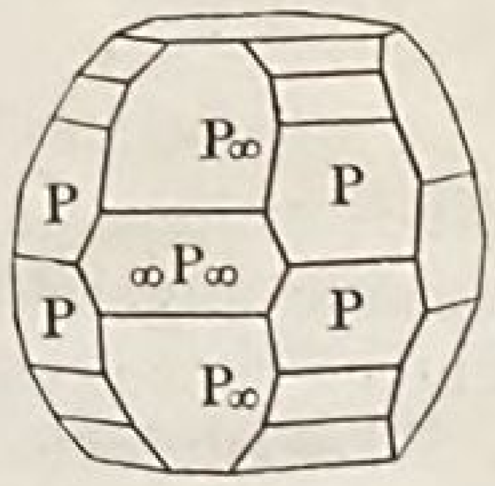


Fig. 183.



schwefelsaures Nickel

Die hemiëdrischen Formen dieses Systems sind die beiden tetragonalen Sphenoïde, Fig. 184 und 185, welche aber nur selten und zwar nur in Combinationen (z. B. bei Bittersalz und Zinkvitriol) auftreten.

Fig. 184.

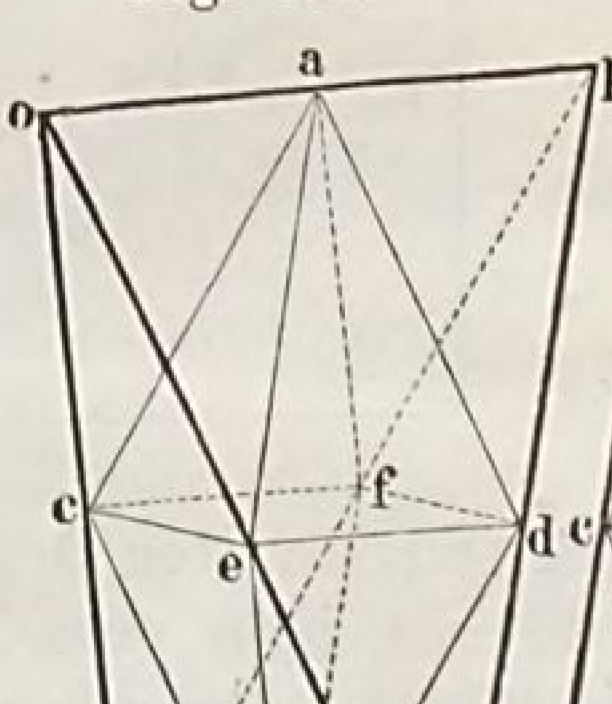
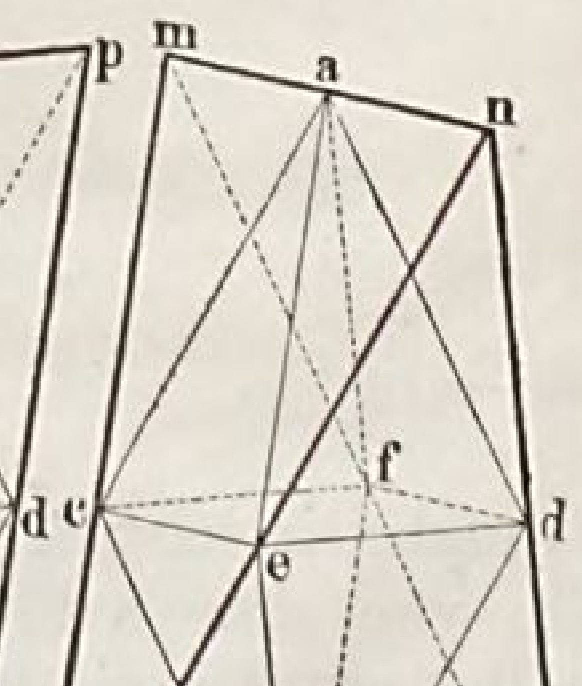


Fig. 185.



Hexagonales System.

Dieses System hat insofern mit dem quadratischen Aehnlichkeit, als bei demselben eine Hauptaxe und mehrere zu dieser senkrechte untereinander gleiche Nebenaxen vorhanden sind. Die Zahl der letzteren ist aber in dem hexagonalen System drei, Fig. 186, während sie in dem quadratischen nur zwei betrug. Diese Nebenaxen sind unter einem Winkel

Fig. 186.

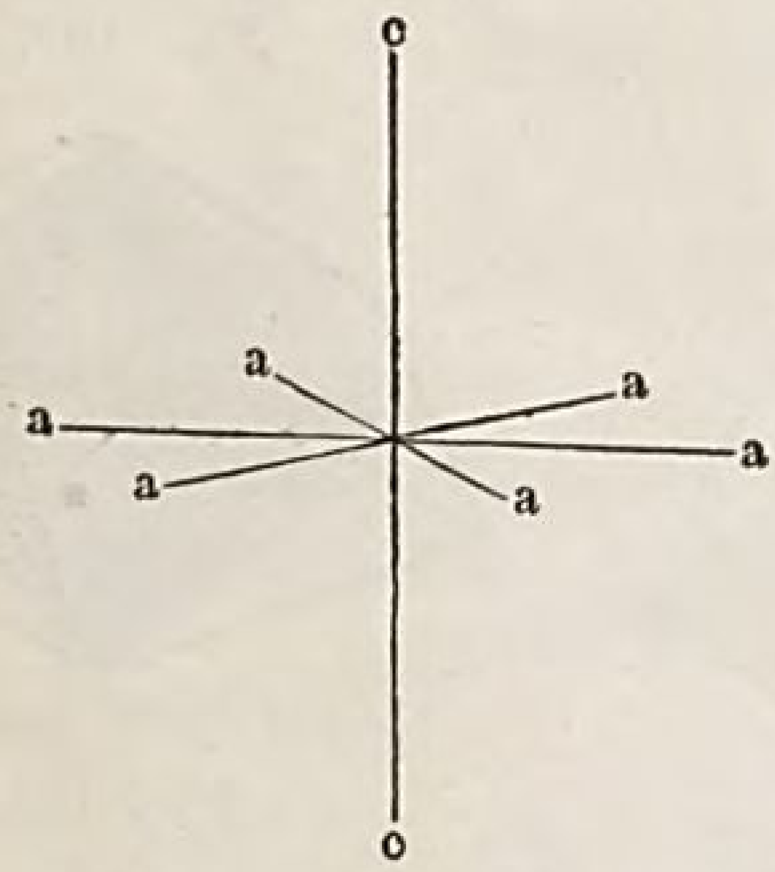
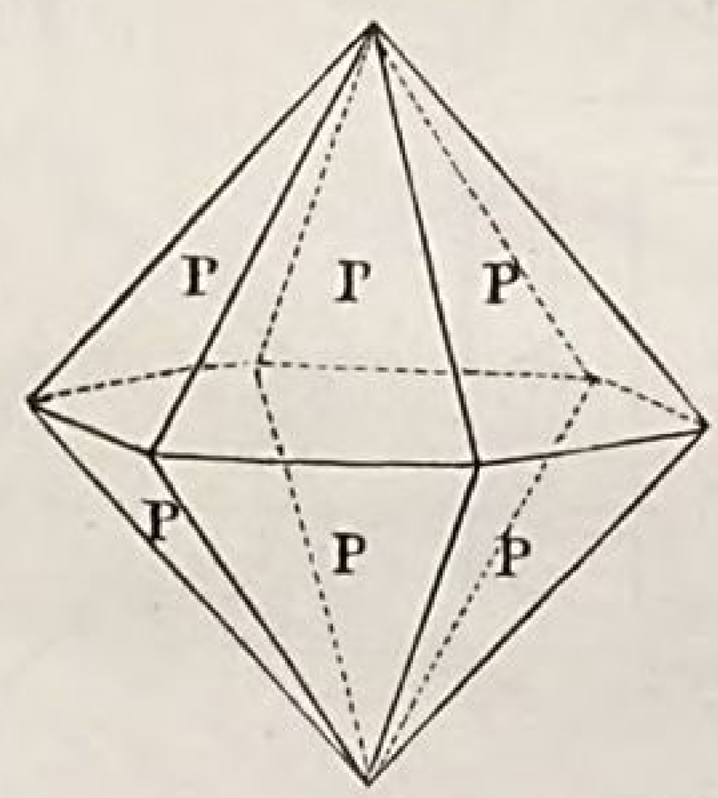
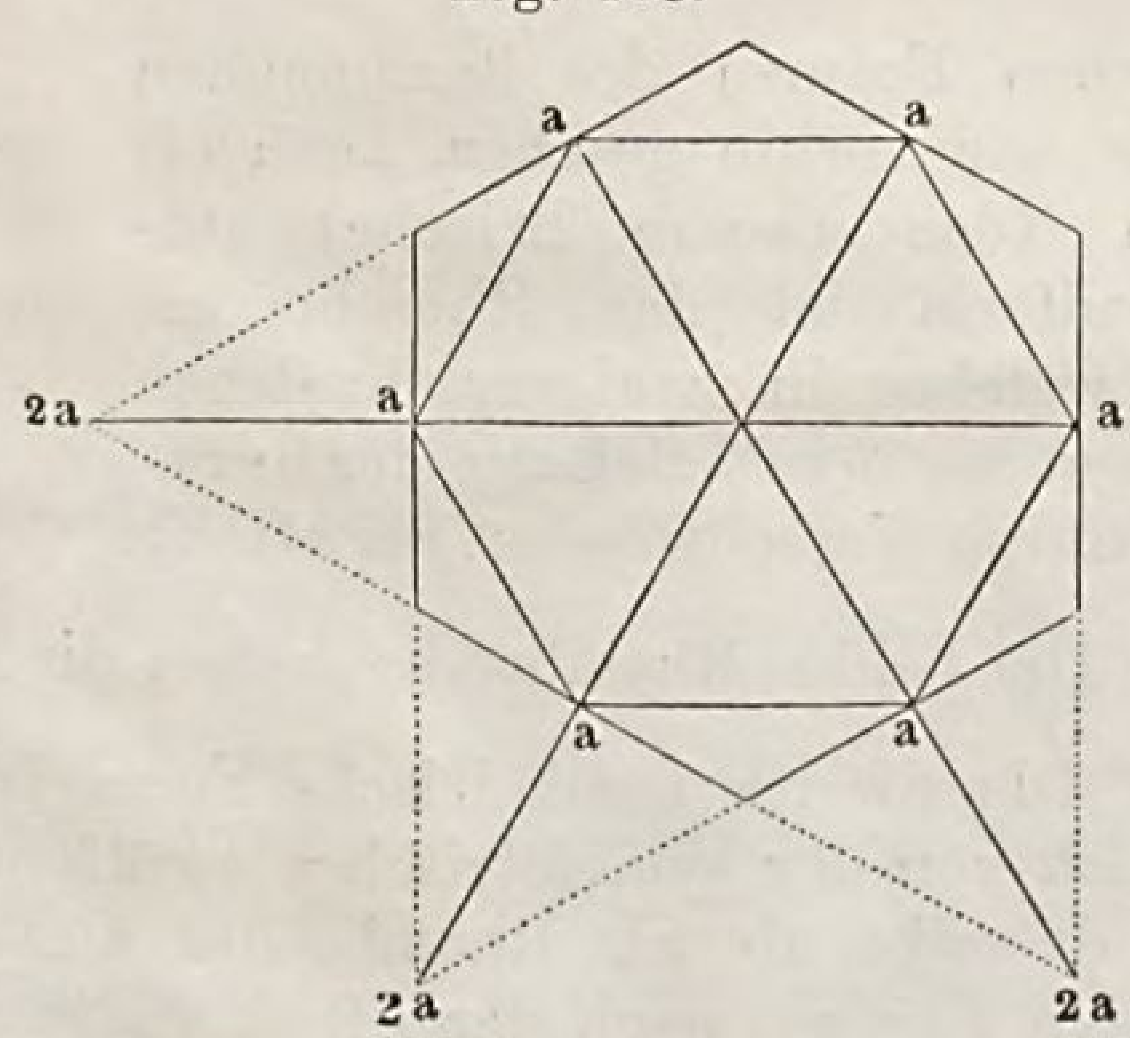


Fig. 187.



von 60^0 zu einander geneigt. Die Grundform dieses Systems ist die hexagonale Pyramide, Fig. 187, welche mit $a : a : \infty a : c$ oder einfach mit P bezeichnet wird. Neben derselben kommen noch Pyramiden vor, bei denen die Hauptaxe mfach kleiner oder grösser als bei der Grundform ist und die demnach mit $a : a : \infty a : mc$ oder mP bezeichnet werden. Wie im quadratischen Systeme unterscheidet man ferner zwischen Pyramiden erster und zweiter Ordnung. Erstere sind die eben geschilderten; bei letzteren schneiden die Flächen die eine Nebenaxe in einem gewissen Abstande vom Mittelpunkte, während sie sich auf den beiden anderen Axen nach dem doppelten Abstande erstrecken und die Hauptaxe entweder in dem durch die Normallänge der Hauptaxe c angegebenen Abstande oder in dem mfach grösseren oder kleineren schneiden. Das Verhältniss der Pyramiden erster und zweiter Ordnung wird durch die Fig. 188 angegeben, in welcher das

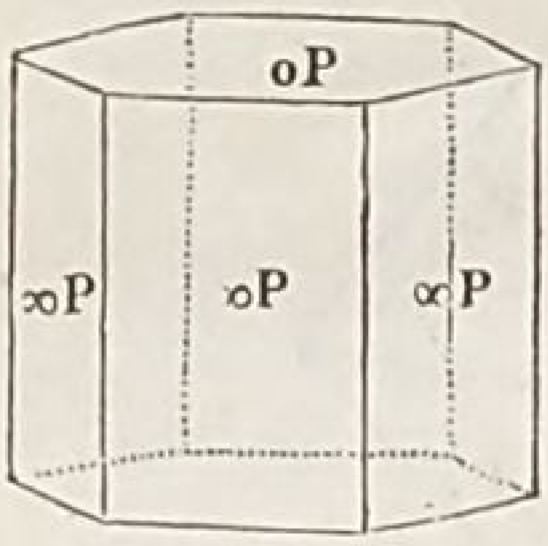
Fig. 188.



eingeschriebene Sechseck die Lage der Seitenkanten einer Pxramide erster Ordnung, das umschriebene die der Seitenkanten einer Pyramide zweiter Ordnung veranschaulicht. Das Zeichen der Pyramide zweiter Ordnung ist $a : 2a : 2a : mc$ oder $mP2$.

Als ungeschlossene Formen des hexagonalen Systems haben wir das hexagonale Prisma erster Ordnung $a : a : \infty a : \infty c$ oder ∞P und dasjenige zweiter Ordnung $a : 2a : 2a : \infty c$ oder $\infty P2$ und die Endfläche $\infty a : \infty a : \infty a : c$ oder $0P$. Combinationen des Prismas erster Ordnung mit der Endfläche und mit einem Prisma gleicher Ordnung zeigen die Figuren 189 und 190:

Fig. 189.



Beryll

Fig. 191.

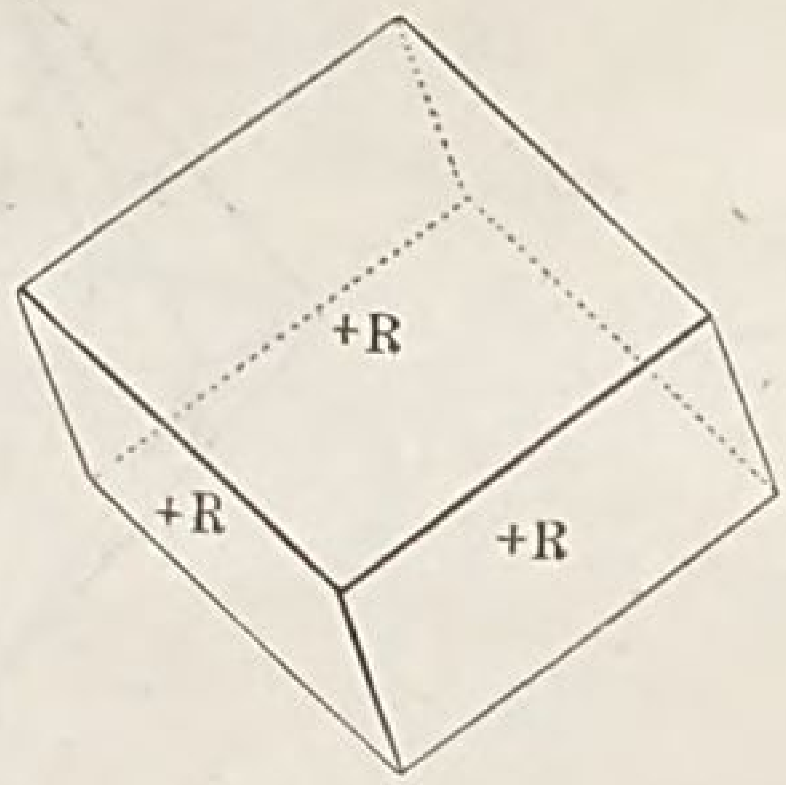


Fig. 193.

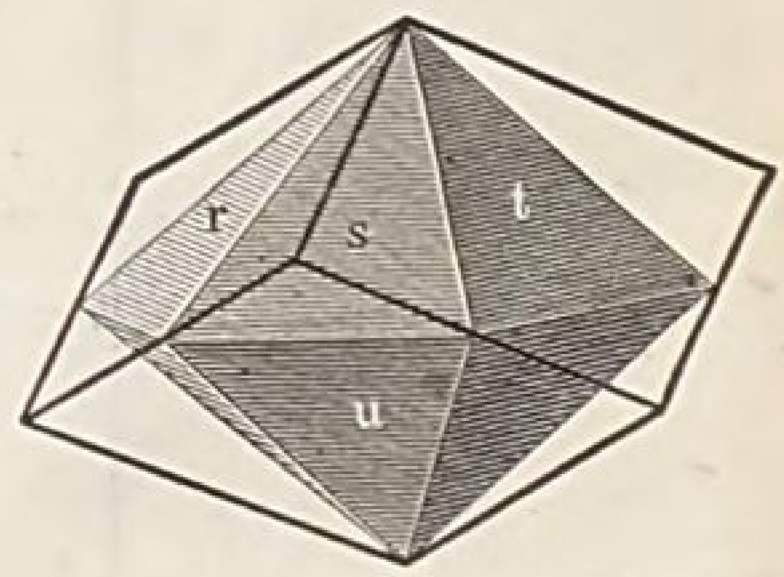
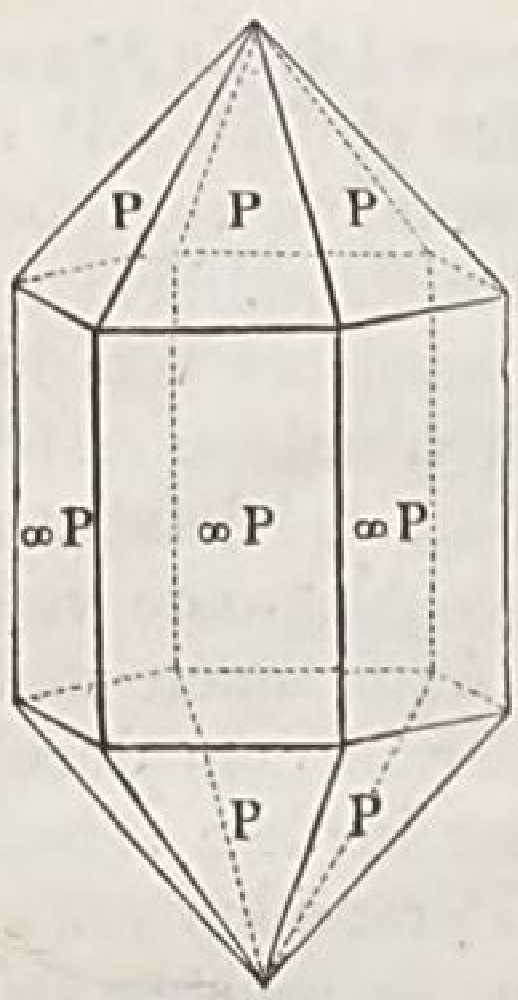


Fig. 190.



Quarz

Fig. 192.

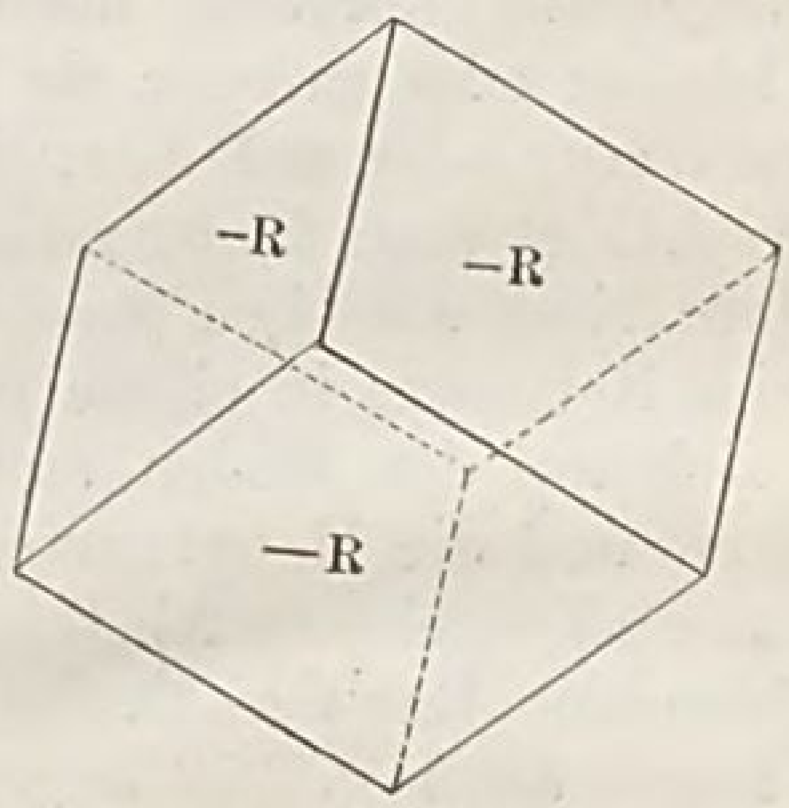
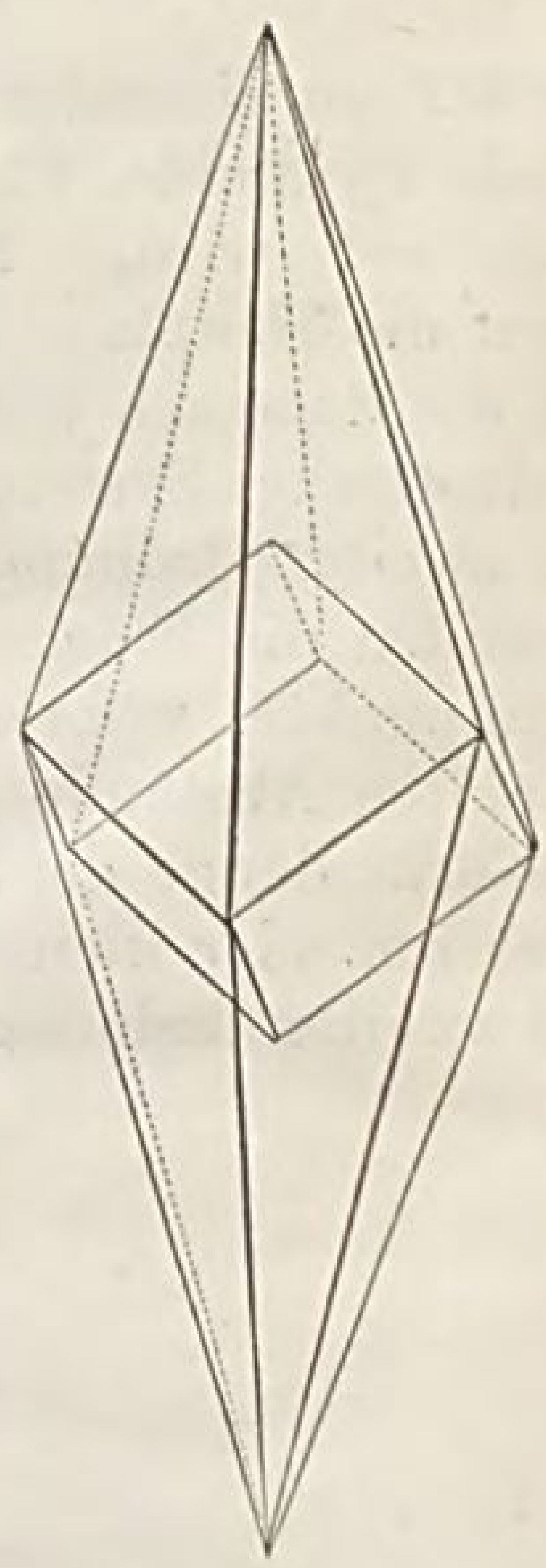


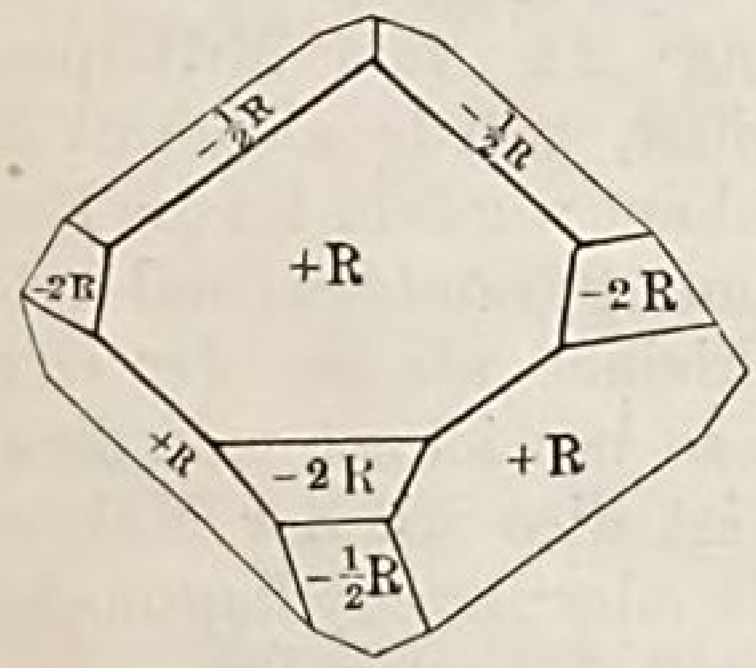
Fig. 194.



Die hemiëdrischen Formen des hexagonalen Systems werden, wie wir vorhin gesehen, auch als besonderes System (das rhomboëdrische) aufgefasst. Die Grundform ist das Rhomboëder, Fig. 191 und 192, welches in zwei verschiedenen Stellungen vorkommen kann und sich aus der hexagonalen Pyramide durch Verschwinden der Hälfte der Flächen ableitet, wie Fig. 193 zeigt. Die beiden Rhomboëder haben die Zeichen $+\frac{P}{2}, -\frac{P}{2}$ oder $+R$, $-R$. Die zweite hemiëdrische Form ist das Scalenoëder, Fig. 194, welches sich von der symmetrischen zwölfseitigen Pyramide ableitet. Man kann dasselbe als ein Rhomboëder auffassen, bei welchem durch die Seitenkanten Flächen nach der nfach verlängerten Hauptaxe ge-

legt sind. Es werden deshalb die Scalenoëder dadurch bezeichnet, dass man angibt, wie vielmal die Axe grösser ist als bei dem Rhomboëder, aus dem sie entstanden sein könnten. Das Scalenoïde, Fig. 194, würde man z. B. als $+ R^3$ bezeichnen. Combinationen der genannten Formen zeigen die Figuren 195 bis 200:

Fig. 195.



Chabasit

Fig. 196.

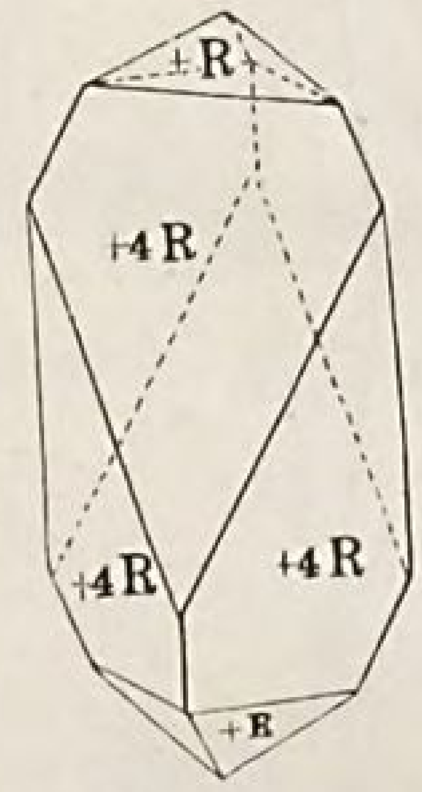
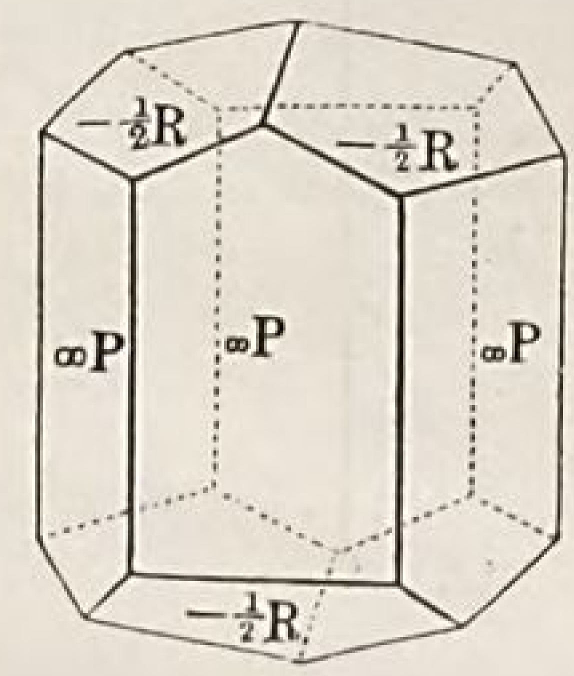


Fig. 197.



Kalkspath

Fig. 198.

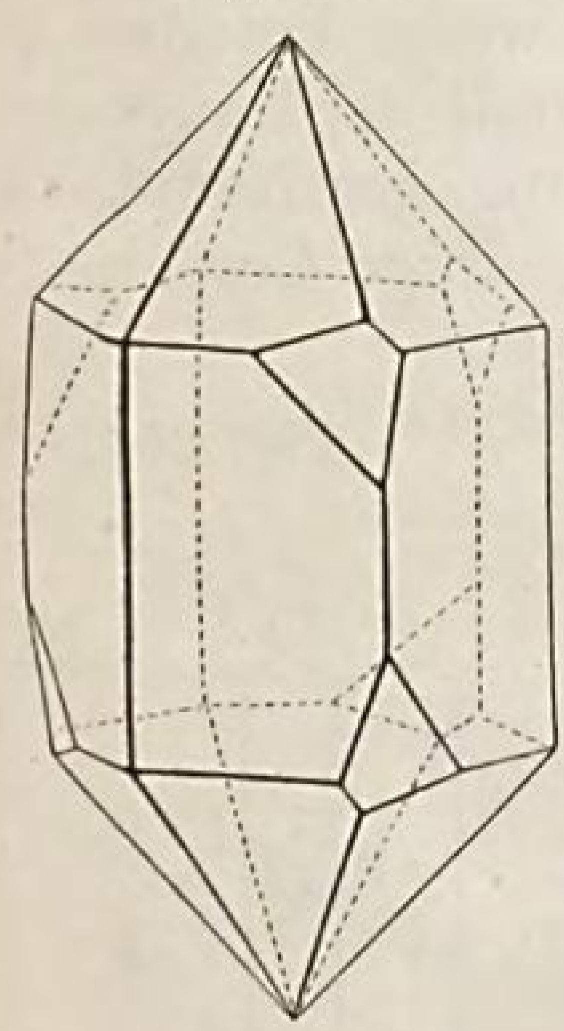
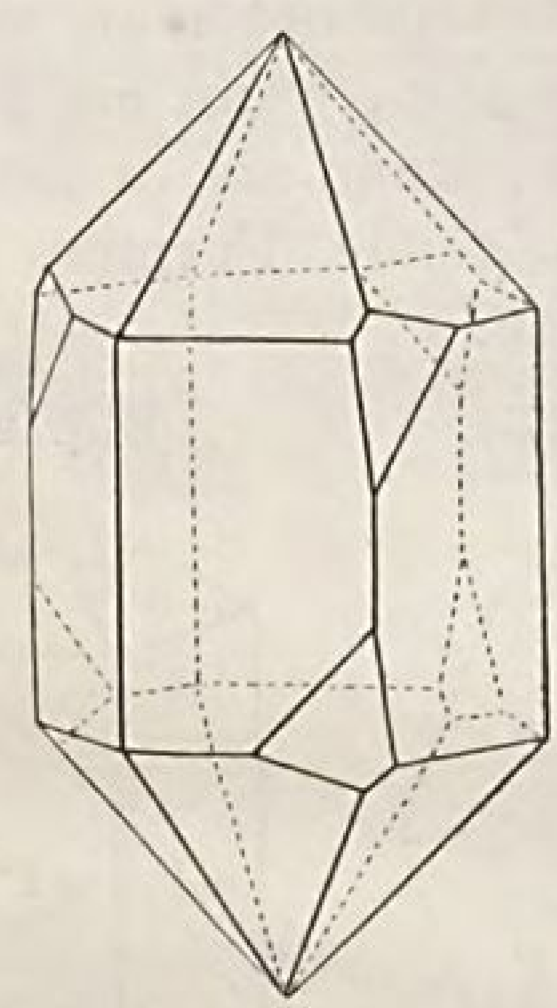
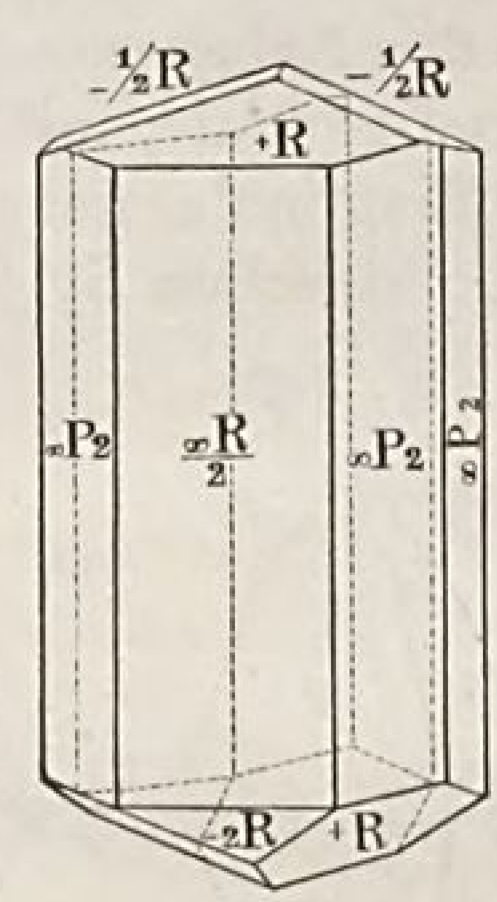


Fig. 199.



Quarz

Fig. 200.



Turmalin

Rhombisches System.

Die Krystalle dieses Systems haben drei zu einander rechtwinklige Axen, welche aber alle drei ihrer Länge nach von einander verschieden sind. Die Axe, in deren Richtung die Krystalle hauptsächlich ausgebildet sind, nennt man die Hauptaxe, c Fig. 201 (a. f. S.), von den beiden anderen Axen (Nebenaxen) wird die kürzere (a) die Brachydiagonale, die längere (b) die Makrodiagonale genannt. Die Grundform dieses Systems ist die rhombische Pyramide $a : b : c$ oder P, Fig. 202. Kommen an einem Krystalle noch andere Pyramiden vor, so bezeichnet man diese dadurch, dass man

über P das Zeichen – oder ⌣ setzt, je nachdem die Makrodiagonale oder die Brachydiagonale abgeändert ist, und das Verhältniss dieser Abänderung hinter P, die Abänderung der Hauptaxe vor P setzt. Eine Pyramide, deren Flächen von der Makrodiagonale ausgehend, die Hauptaxe in der Entfernung $3c$, die Brachydiagonale in der Entfernung $2a$ vom Mittelpunkte schneidet, würde also mit $3\breve{P}2$ bezeichnet werden. Ist die Hauptaxe einer Pyramide m mal grösser oder kleiner als die der Grundform, so bezeichnet man dies mit mP, ist dies mit der Makrodiagonale oder Brachydiagonale der Fall, mit $\bar{P}n$ oder $\breve{P}n$.

Fig. 201.

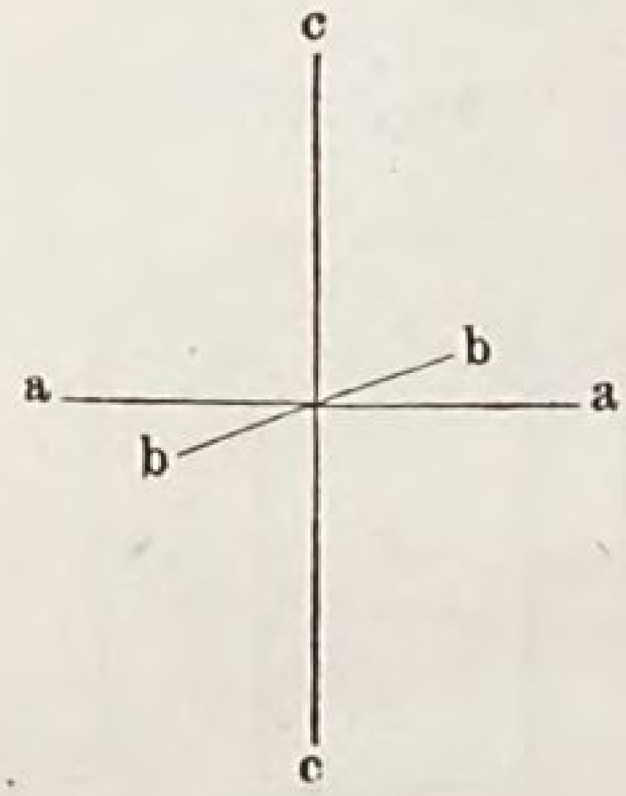
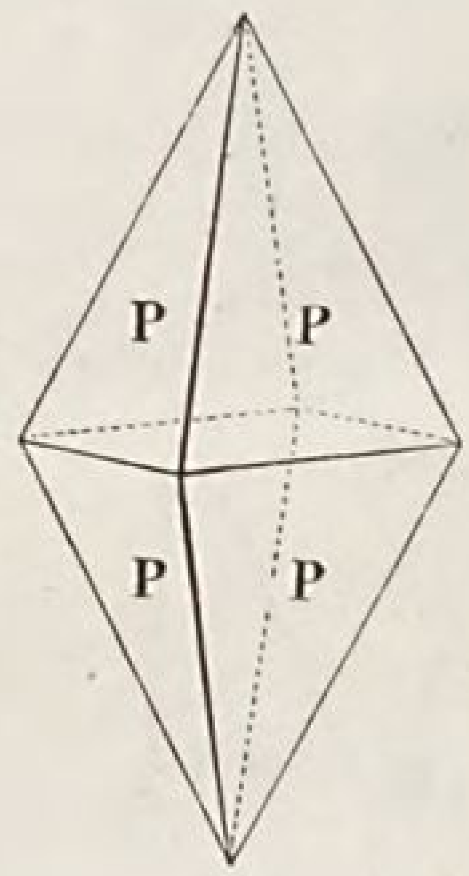


Fig. 202.



Die ungeschlossenen Formen dieses Systems sind die rhombischen Prismen, ∞P, bei denen sich Flächen parallel der Hauptaxe erstrecken, und die Domen, bei denen die Flächen parallel den Nebenaxen laufen. Man unterscheidet das makrodiagonale Doma $\bar{P}\infty$ und das brachydiagonale Doma $\breve{P}\infty$. Die Endflächen bezeichnet man mit $0P$, wenn dieselben parallel zu den Nebenaxen, mit $\infty\breve{P}\infty$, wenn sie parallel mit der Hauptaxe und Brachydiagonale, mit $\infty\bar{P}\infty$, wenn sie in der Richtung der Hauptaxe und Makrodiagonale gehen. Folgende Formen stellen einige Combinationen des rhombischen Systems dar:

Fig. 203.

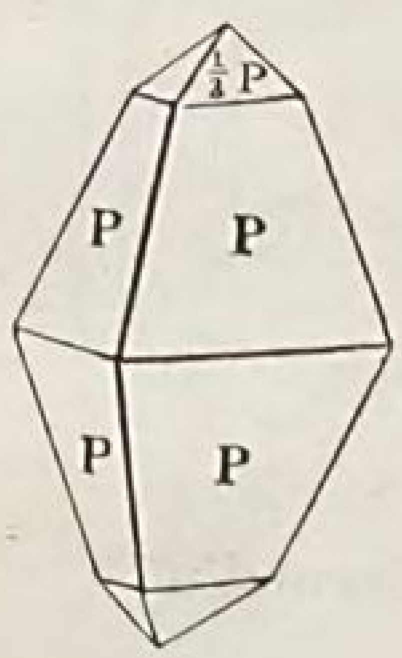
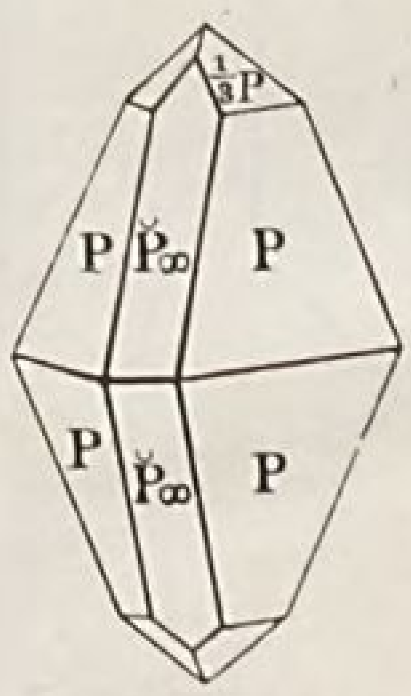


Fig. 204.



Schwefel

Fig. 205.

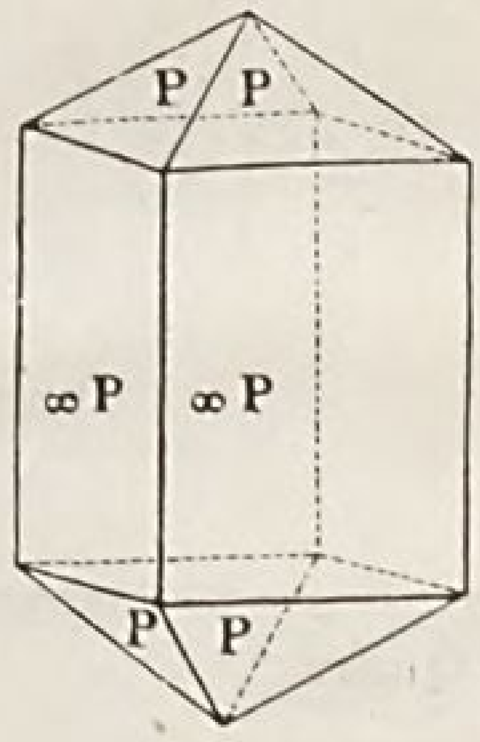
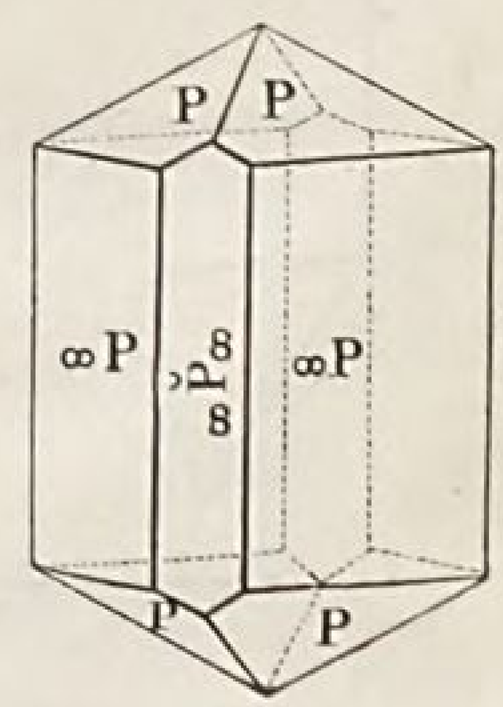
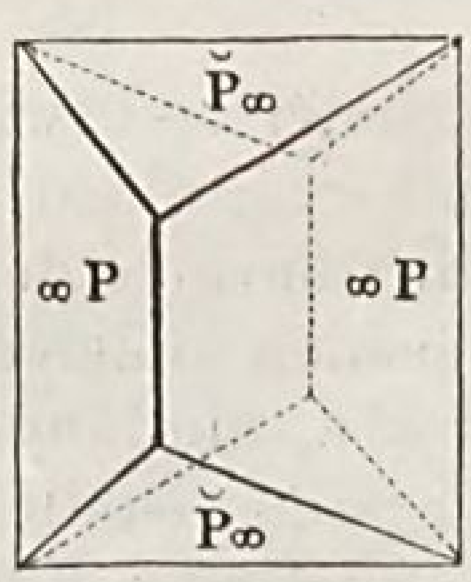


Fig. 206.



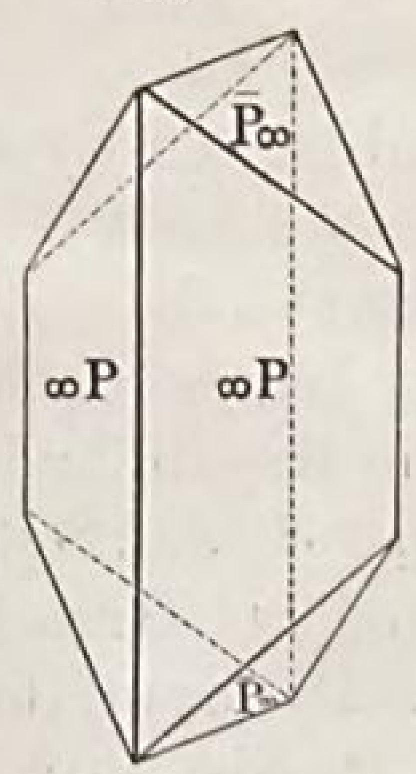
schwefelsaures Zink

Fig. 207.



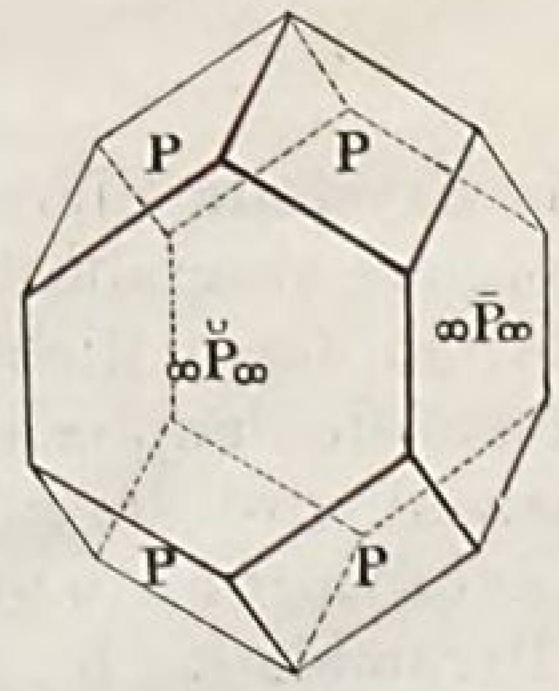
saures apfelsaures Calcium

Fig. 208.



ameisensaures Baryum

Fig. 209.



salpetersaures Uran

Fig. 210.

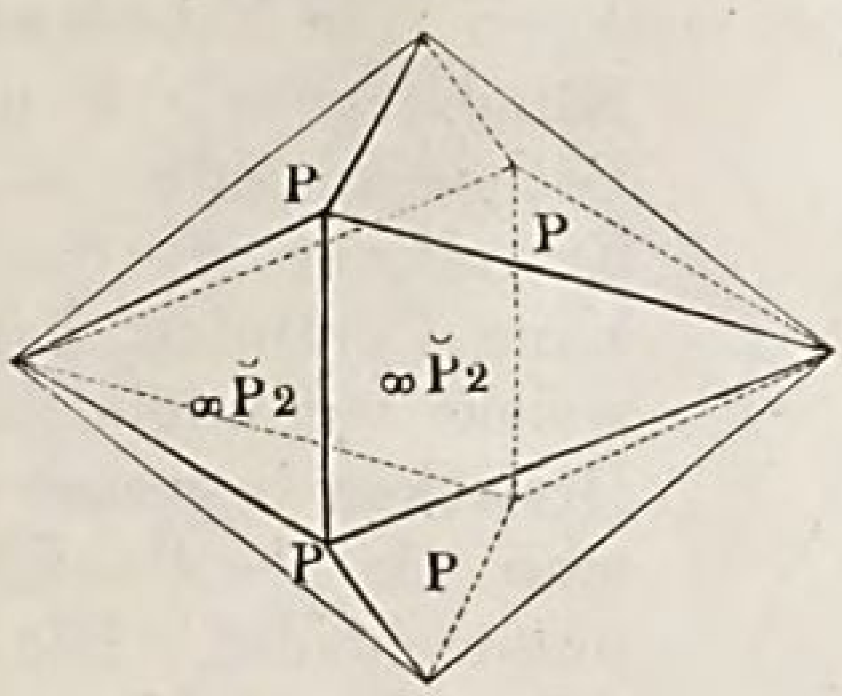


Fig. 211.

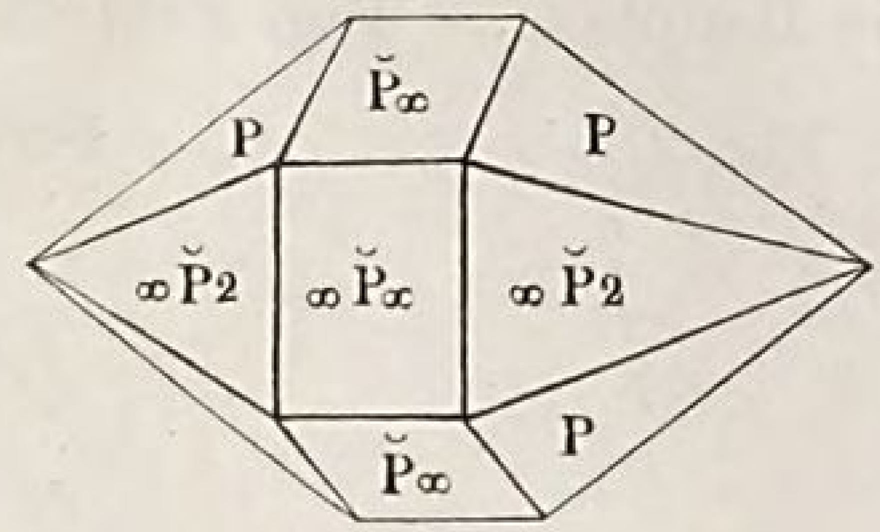


Fig. 212.

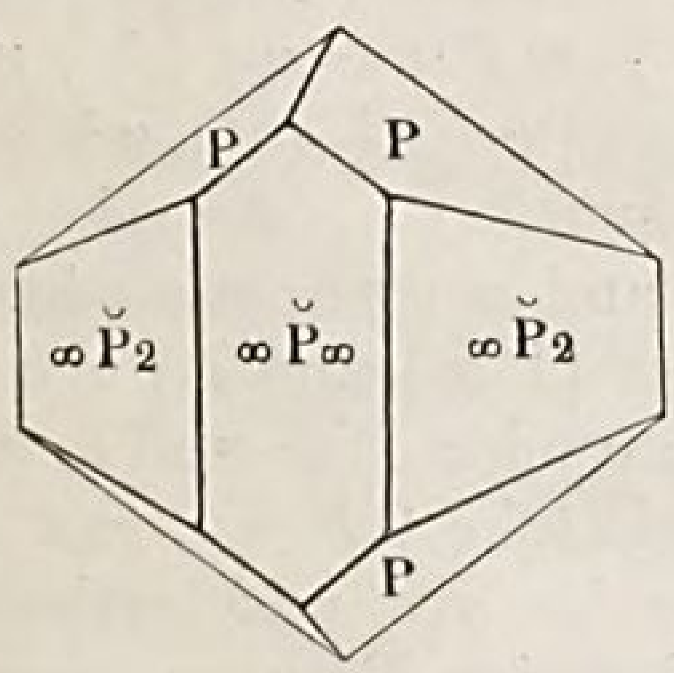
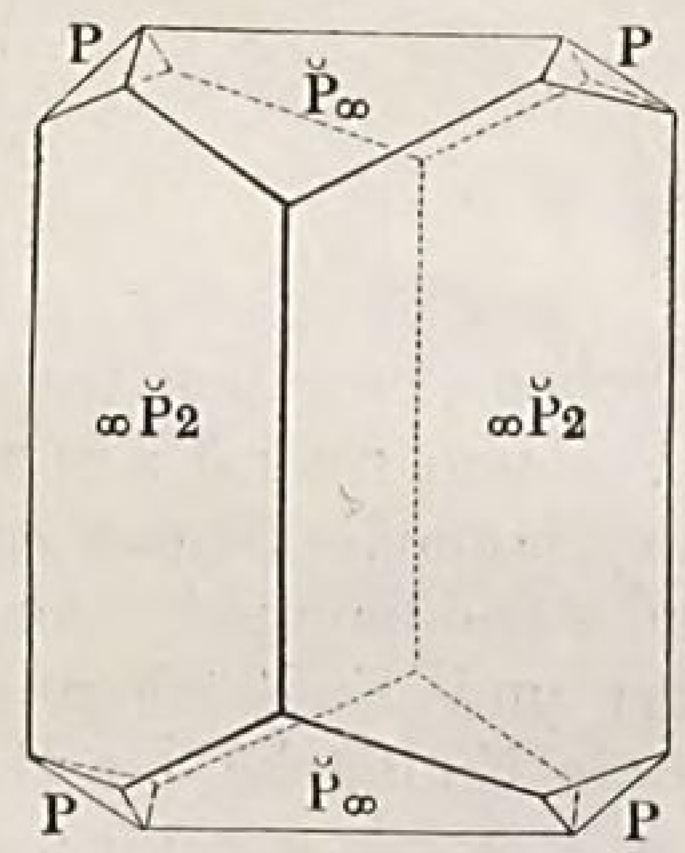


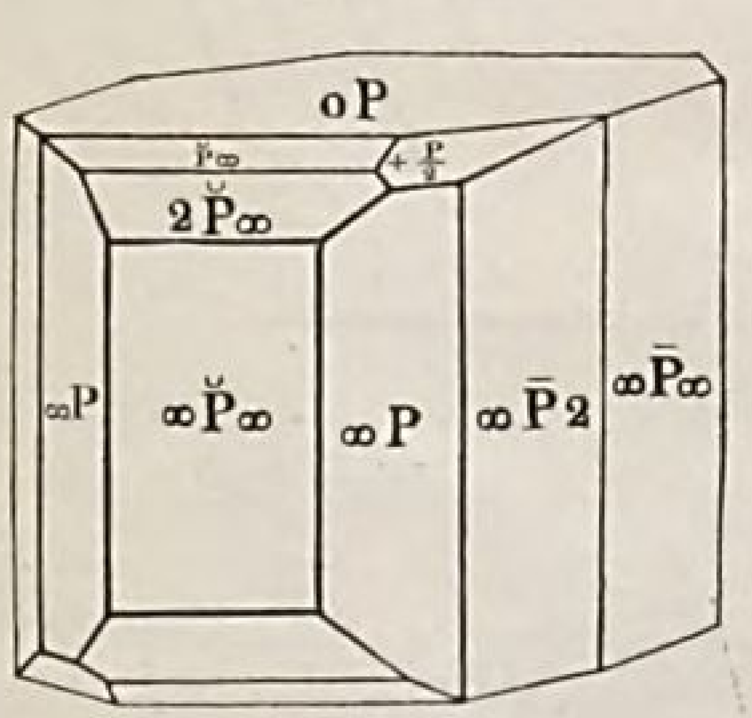
Fig. 213.



schwefelsaures Kalium

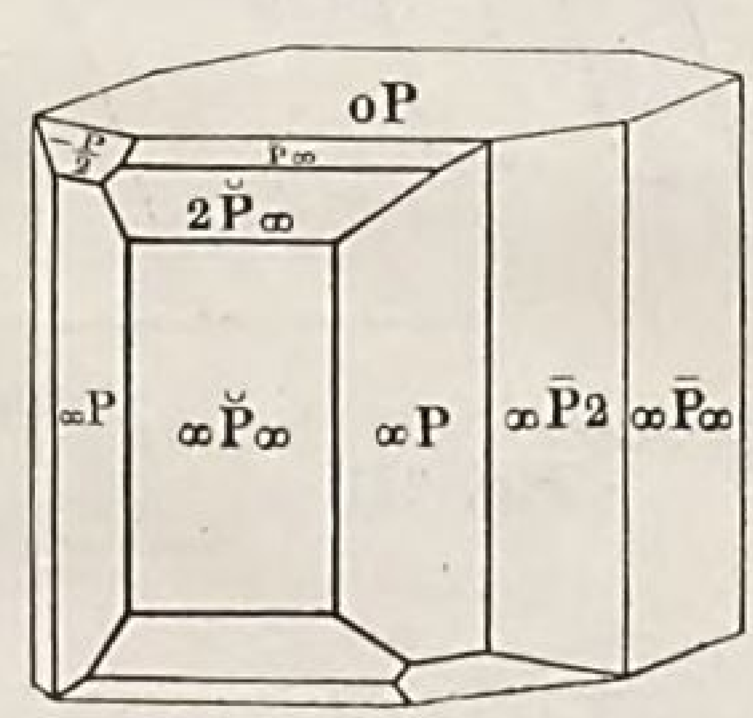
Die hemiëdrischen Formen dieses Systemes sind die rhombischen Sphenoïde, welche bereits S. *271* abgebildet und besprochen sind. Die Figuren 214 und 215 zeigen dieselben in ihren Combinationen:

Fig. 214.



Natriumammoniumsalz der Rechtsweinsäure

Fig. 215.



Natriumammoniumsalz der Linksweinsäure

Monoklines System.

Die Krystalle dieses Systems haben drei ungleich lange Axen, welche zweimal rechte und einmal schiefe Winkel mit einander bilden. Diejenigen

Axen, nach welchen die Krystalle hauptsächlich ausgebildet sind, nennt man die Hauptaxe, c Fig. 216, die beiden anderen (die Nebenaxen) die Klinodiagonale b und die Orthodiagonale a. Die Grundform ist die monokline Pyramide, Fig. 217, welche von ungleichartigen Dreiecken begrenzt ist, die man als $+P$ und $-P$ unterscheidet. Die secundären Pyramiden werden mit mP $(a : b : mc)$, $P n$ $(na : b : c)$, $[P n]$ $(a : nb : c)$, mPn $(na : b : mc)$ und $[mPn]$ $(a : nb : mc)$ bezeichnet.

Fig. 216.

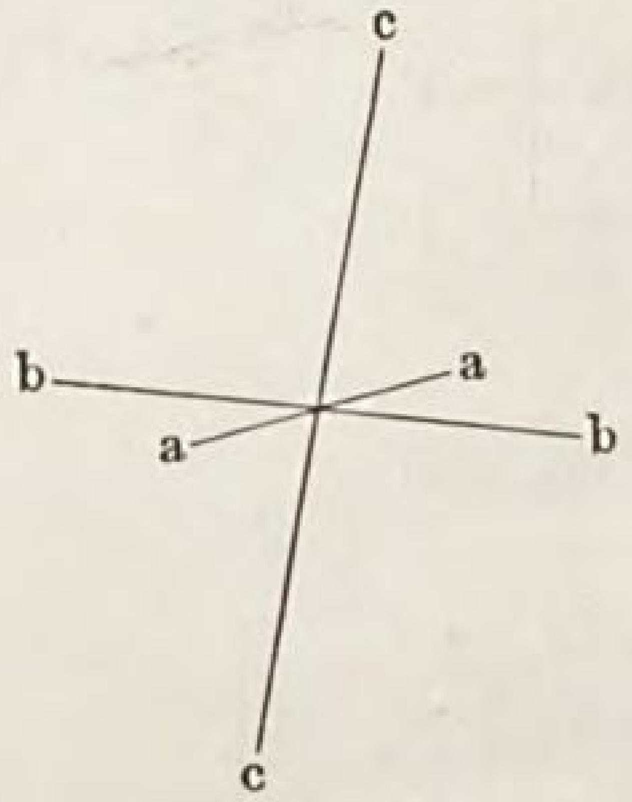
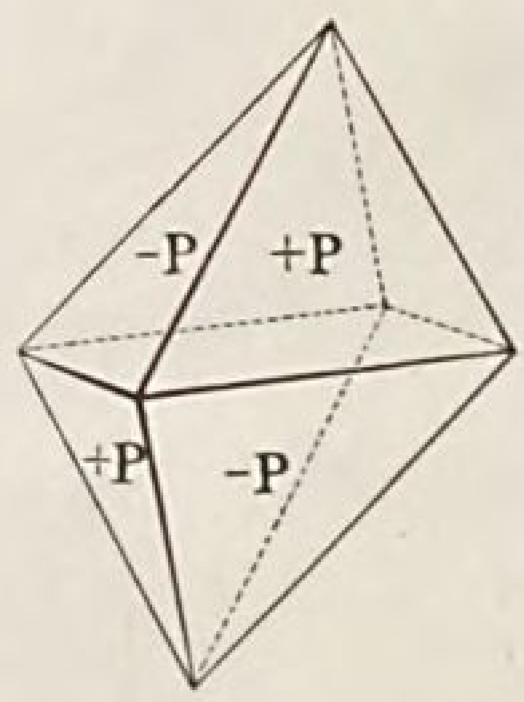


Fig. 217.



Neben denselben treten auch Prismen $a : b : \infty c$ oder ∞P und secundäre Prismen $na : b : \infty c$ oder ∞Pn und $a : nb : \infty c$ oder $[\infty Pn]$, Domen (klinodiagonale Domen $a : \infty b : c$ oder $[P\infty]$ und $a : \infty b : mc$ oder $[mP\infty]$ und orthodiagonale Domen $\infty a : b : c$ oder $P\infty$ und $\infty a : b : mc$ oder $mP\infty$) und Endflächen (basische Endfläche $0P = \infty a : \infty b : c$, klinodiagonale Endfläche $[\infty P \infty] = a : \infty b : \infty c$ und orthodiagonale Endfläche $\infty P \infty = \infty a : b : \infty c$). Die folgenden Figuren zeigen einige Combinationen dieses Systems.

Fig. 218.

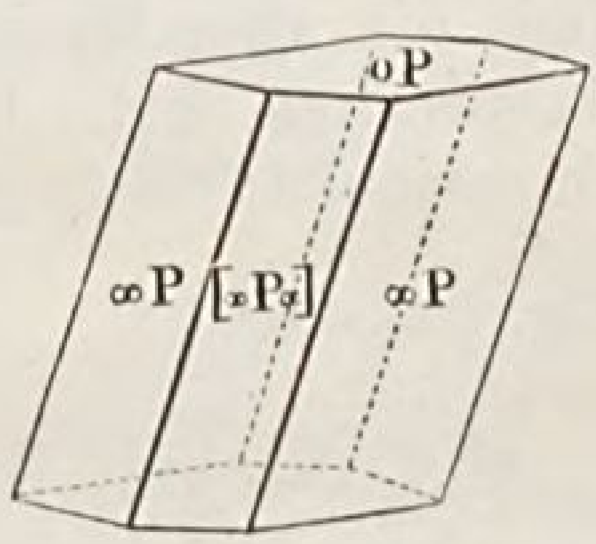


Fig. 219.

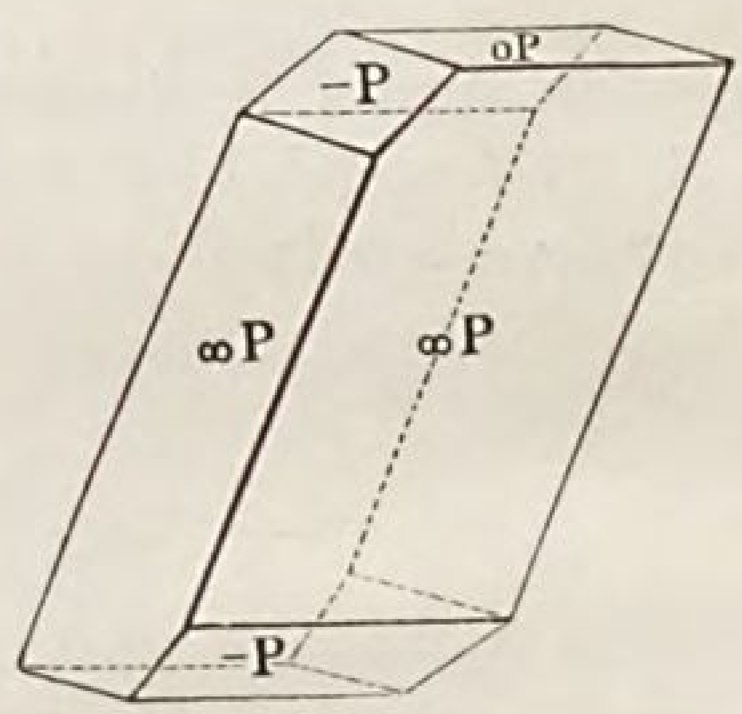
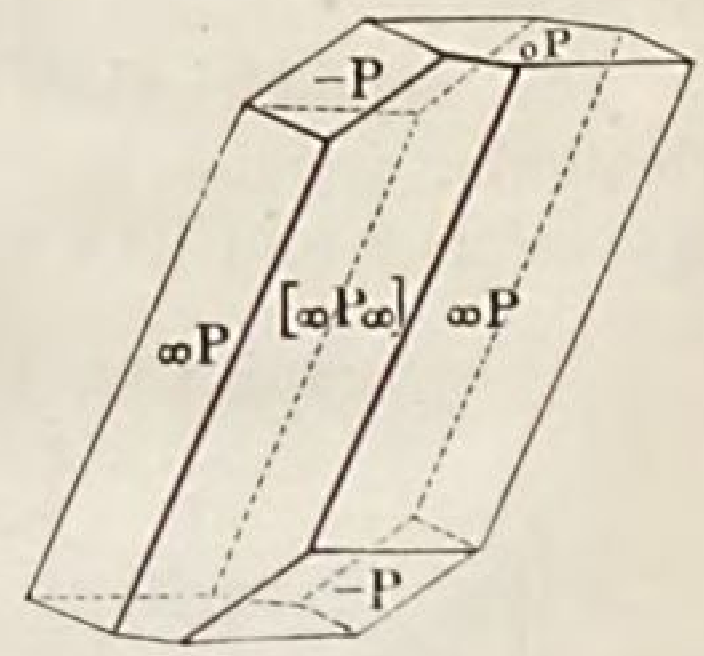
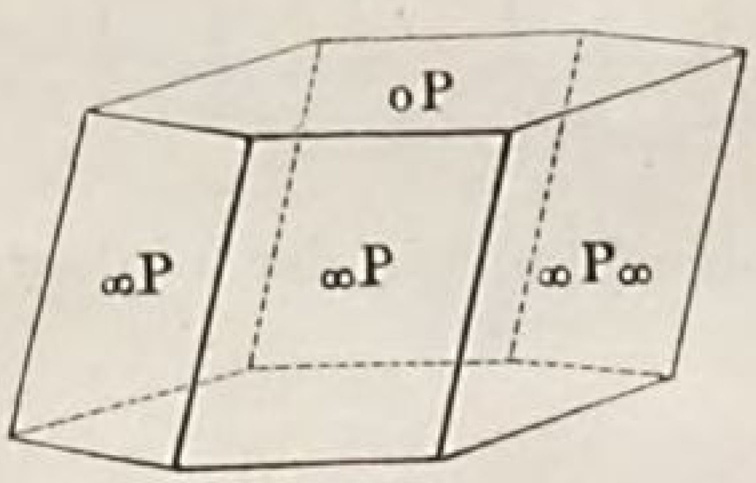


Fig. 220.



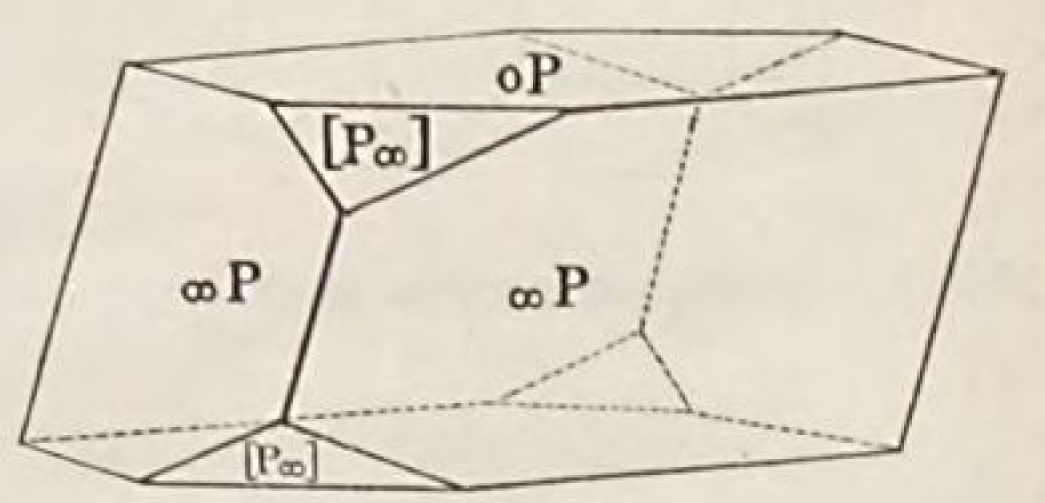
essigsaures Natrium

Fig. 221.



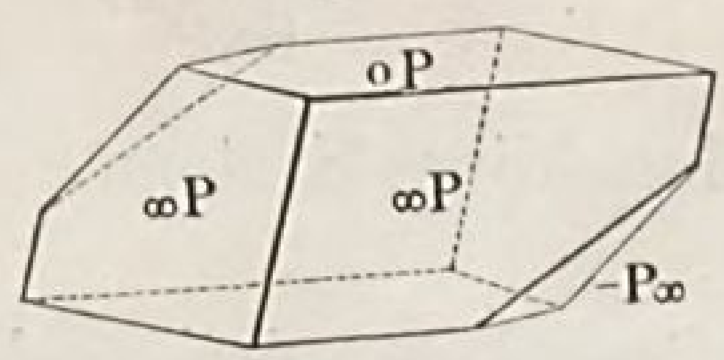
Rohrzucker

Fig. 222.



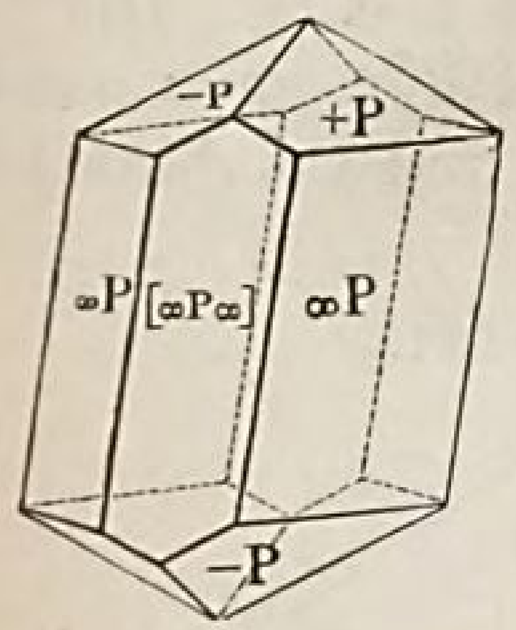
Nickel-Kaliumsulfat

Fig. 223.



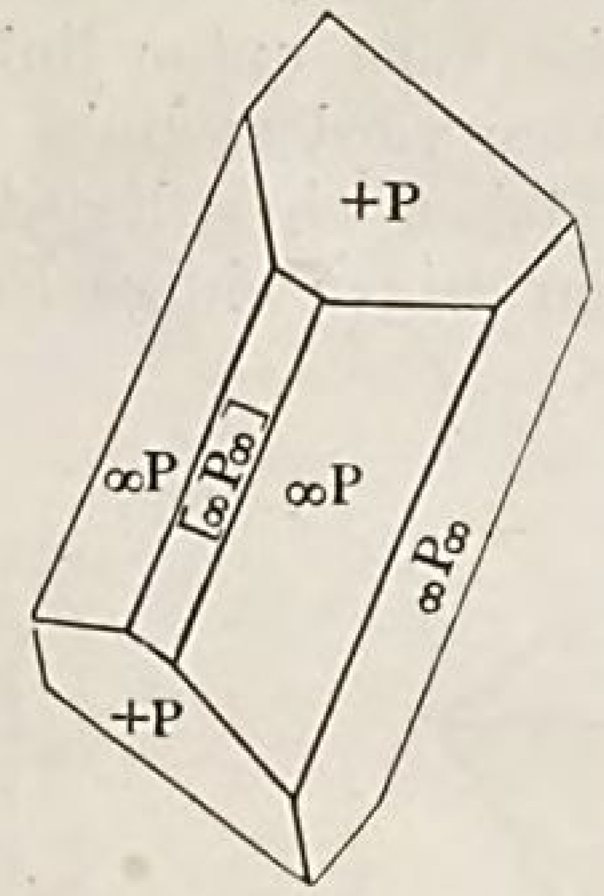
Eisenoxydulsulfat

Fig. 224.



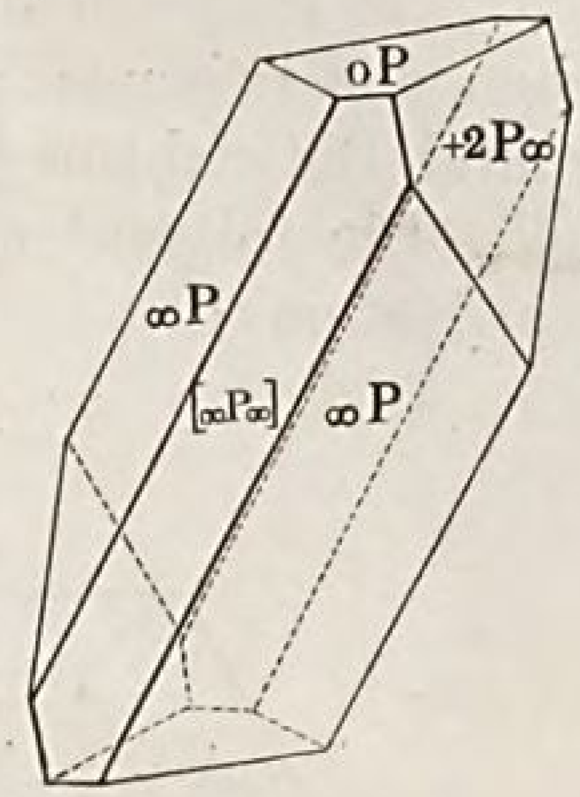
Gyps

Fig. 225.



Augit

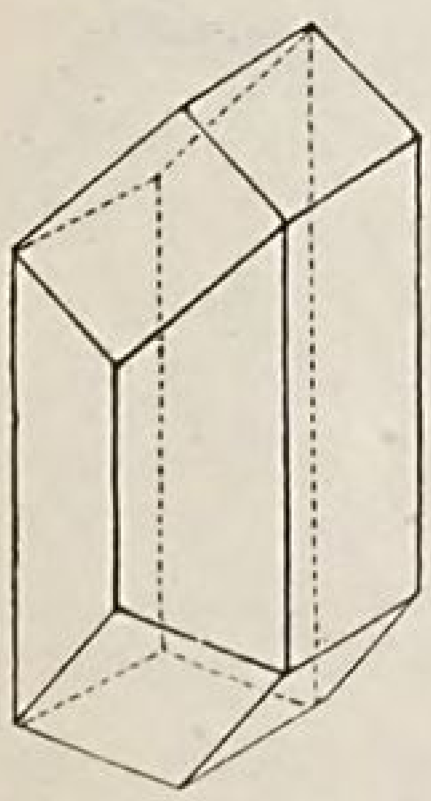
Fig. 226.



Feldspath

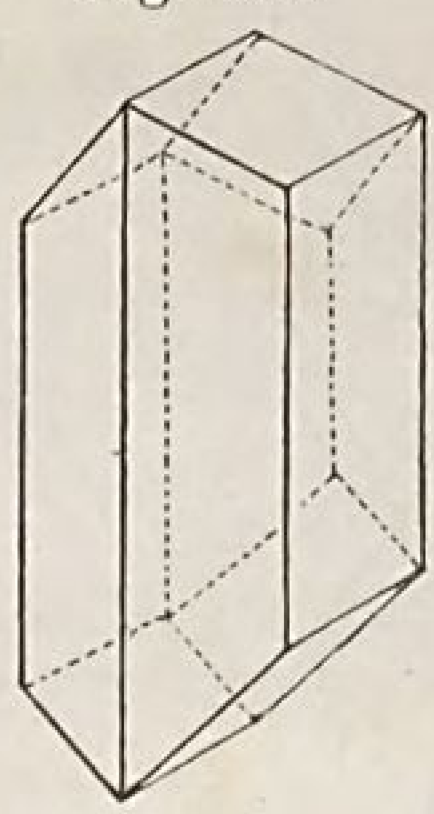
Bei den hemiëdrischen Formen dieses Systems treten häufig nur zwei Flächen eines klinodiagonalen Domas auf, wie dies die beifolgenden Krystalle der Weinsäuren zeigen:

Fig. 227.



Rechtsweinsäure

Fig. 228.

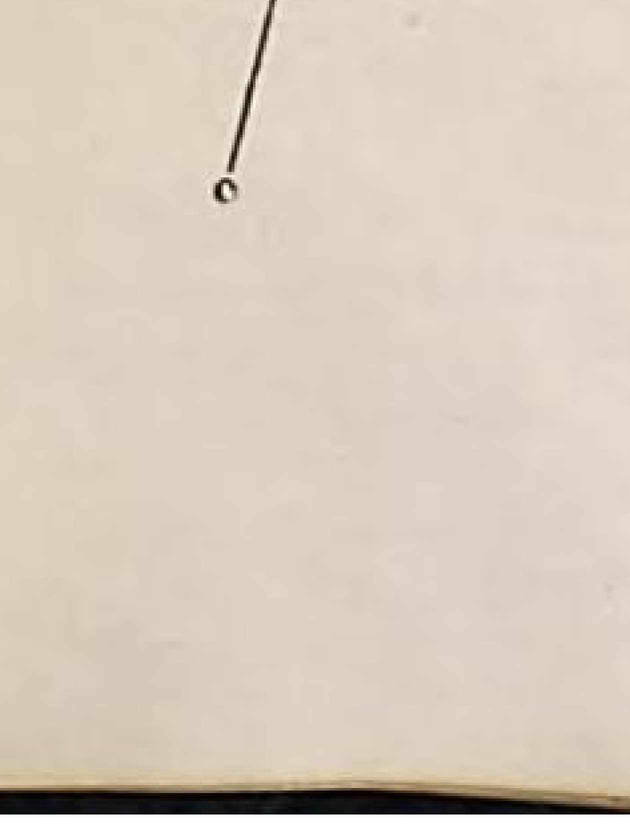


Linksweinsäure

Triklines System.

Dieses System besitzt drei ungleich lange Axen, welche unter einander nur schiefe Winkel bilden, wie Fig. 229 zeigt. Man hat hier wie im rhombischen System eine Hauptaxe, eine Brachydiagonale und eine Makrodiagonale. Die Grundform P hat acht Flächen und zerfällt in vier von einander unabhängige Viertelspyramiden, jedes Prisma oder Doma in zwei von einander unabhängige Formen. Die möglichen Formen werden ähnlich wie bei dem rhombischen System bezeichnet, so die secundären Pyramidenflächen mit mP, $\bar{P}n$, $\breve{P}n$, $m\breve{P}n$, $m\bar{P}n$, die Prismenflächen mit ∞P, $\infty \bar{P}n$, $\infty \breve{P}n$, die der Domen mit $\bar{P}\infty$, $m\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}$, $m\breve{P}\infty$ und die Endflächen mit $0P$, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$. Die verschiedenen Flächen der Grundform werden durch

Fig. 229.



Striche unterschieden. P' bedeutet z. B. eine Fläche, die vorn oben rechts auftritt, $,P$ eine solche, welche vorn unten links auftritt; $\infty,'P$ die zwei Flächen des Prismas ∞P, deren vordere links auftritt u. s. w. Die Stellung und Betrachtung der Flächen eines Krystalls ist hier ganz conventionell. Die folgenden Figuren zeigen einige Formen und Combinationen dieses Systems:

Fig. 230.

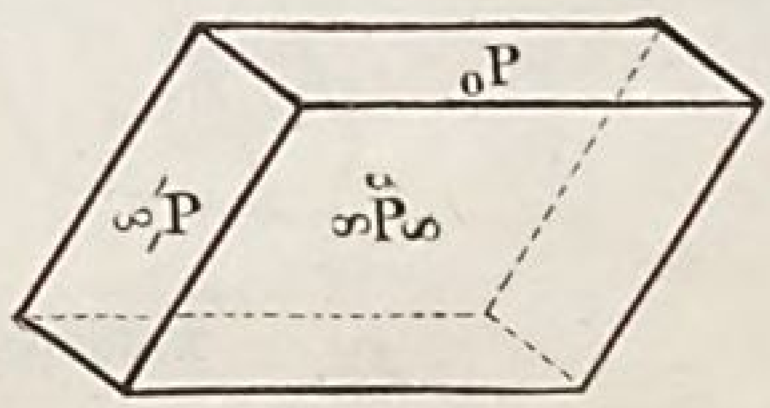
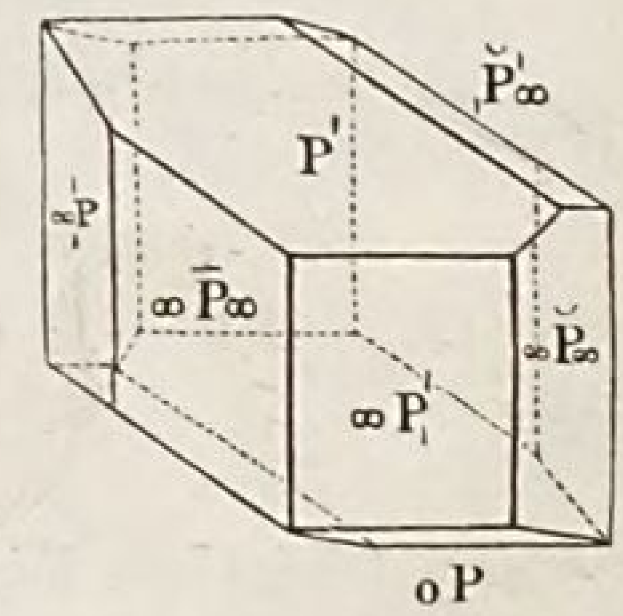


Fig. 231.



Kupfervitriol

Fig. 232.

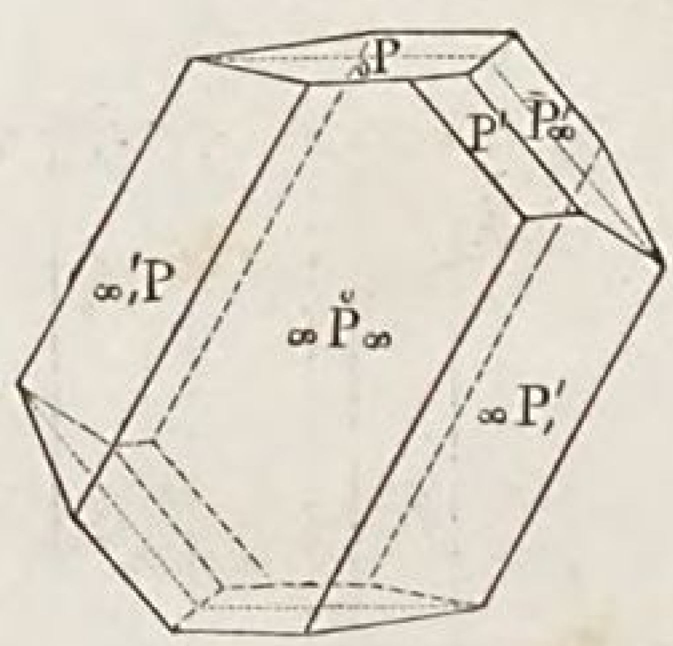
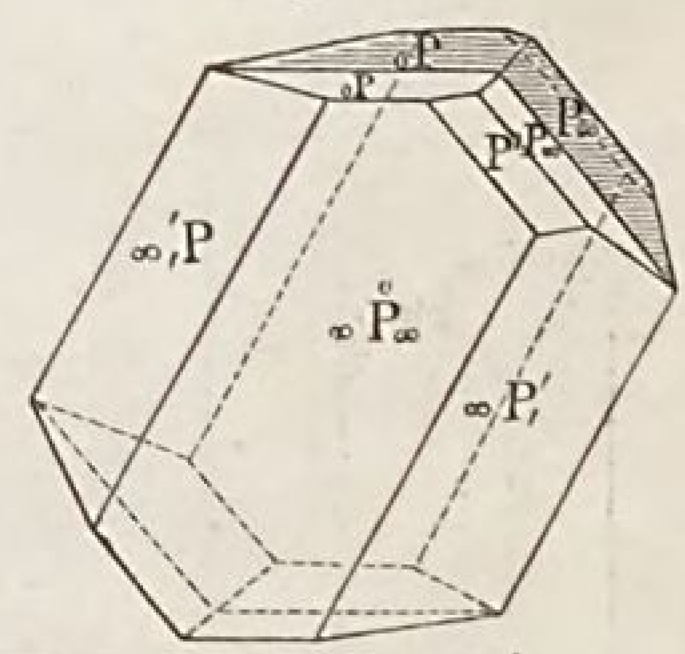
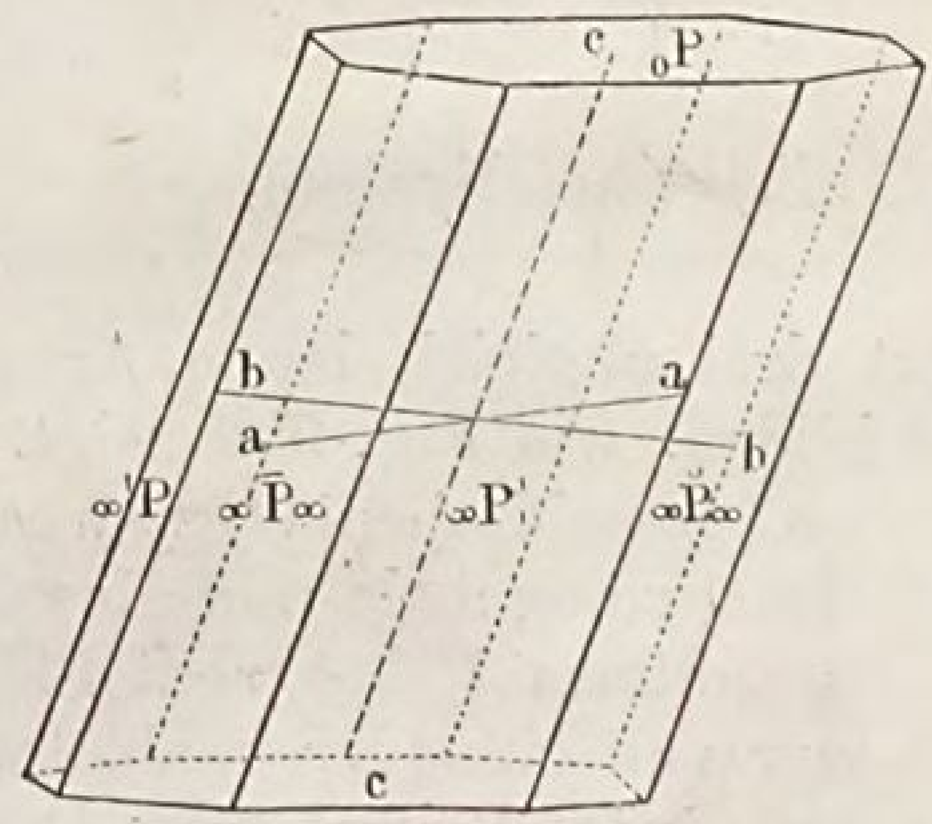


Fig. 233.



Albit

Fig. 234.



unterschwefligsaures Calcium.

Nachtrag.

Zu Seite *79* und *83*.

Nach Berthelot[1]) ist die specifische Wärme des Galliums = 0·0802 zwischen 119 und 13⁰ bei flüssigem Metall, = 0·079 zwischen 23 und 12⁰ bei festem Metall. Das Atomgewicht ergibt sich aus den analytischen Zahlen nach Lecoq de Boisbaudran[2]) zu 69·865, so dass die Atomwärme des flüssigen Metalls = 5·59, die des festen = 5·52 ist.

Zu Seite *174* und *189*.

Der Seite *189* beschriebene Apparat von V. Meyer und C. Meyer kann auch zur specifischen Gewichtsbestimmung von Gasen benutzt werden[3]), indem man in denselben eine gewogene Menge einer festen Verbindung bringt, welche ihren gasförmigen Bestandtheil bei hoher Temperatur mit quantitativer Schärfe abgibt und dabei einen nicht flüchtigen Spaltungsrückstand hinterlässt. So liess sich das specifische Gewicht des Sauerstoffs vermittelst Silberoxyd ($Ag_2O = Ag_2 + O$), das des Chlors vermittelst Platinchlorür ($Pt_2Cl_4 = Pt_2 + Cl_4$) bestimmen. Es ergab sich dabei das interessante Resultat, dass das specifische Gewicht des Chlors bei sehr hoher Temperatur (oberhalb 1200⁰) = 1·63 ist, als nur $^2/_3$ so gross als das specifische Gewicht bei 200⁰, welches dem Moleculargewicht 71 entspricht. Das Jod verhält sich ähnlich, so dass die Dampfdichtebestimmungen vermittelst des Seite *197* beschriebenen Apparates von Deville und Troost unter Anwendung von Jod einer Correction bedürfen.

[1]) Compt. rend. **86**, 786; Ann. chim. phys. [5] **15**, 242. — [2]) Compt. rend. **86**, 941; Bull. soc. chim. [2] **29**, 38. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 1426.

Berichtigungen.

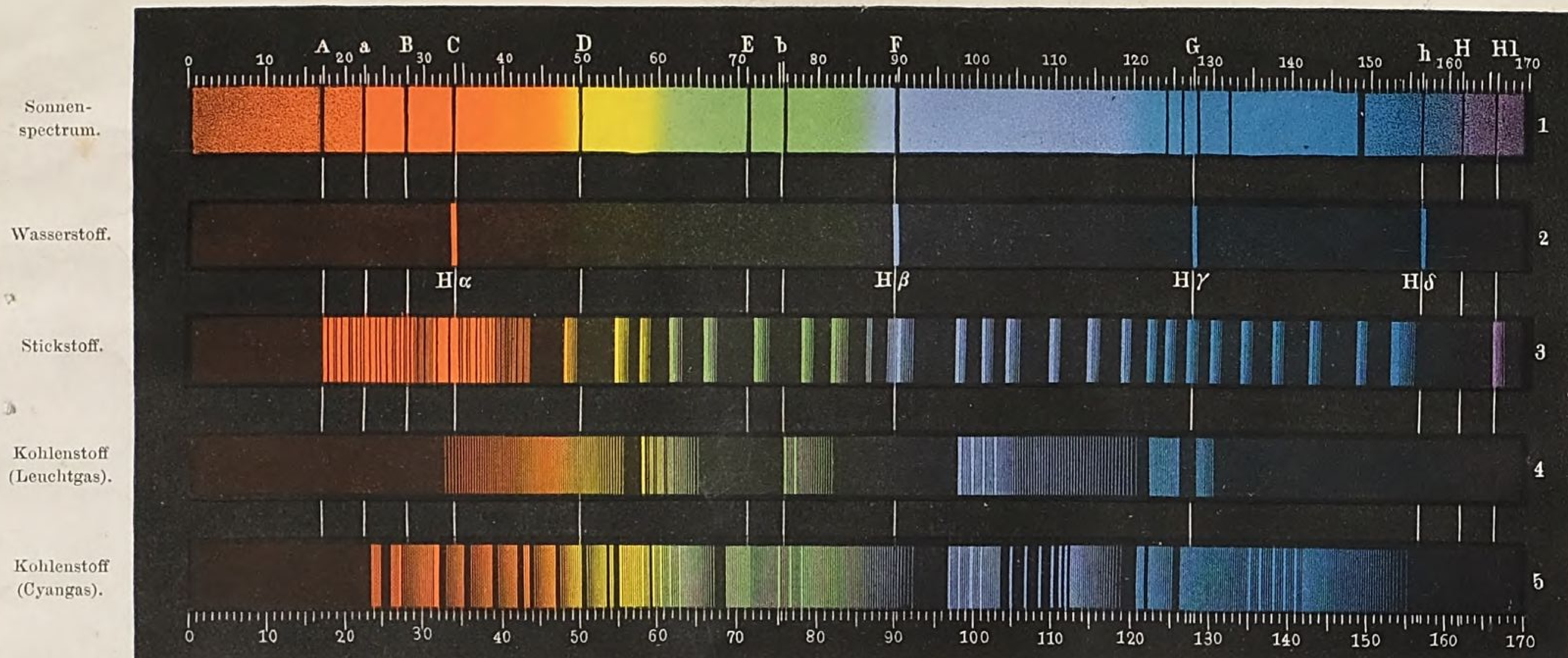
Seite *20*, Zeile 14 von oben und Seite *188*, Zeile 7 von unten ist statt: „A. W. Hoffmann" zu lesen: „A. W. Hofmann".

Seite *43* in der Ueberschrift ist statt: „Gewichtsverhältnisse" zu lesen: „Volumverhältnisse".

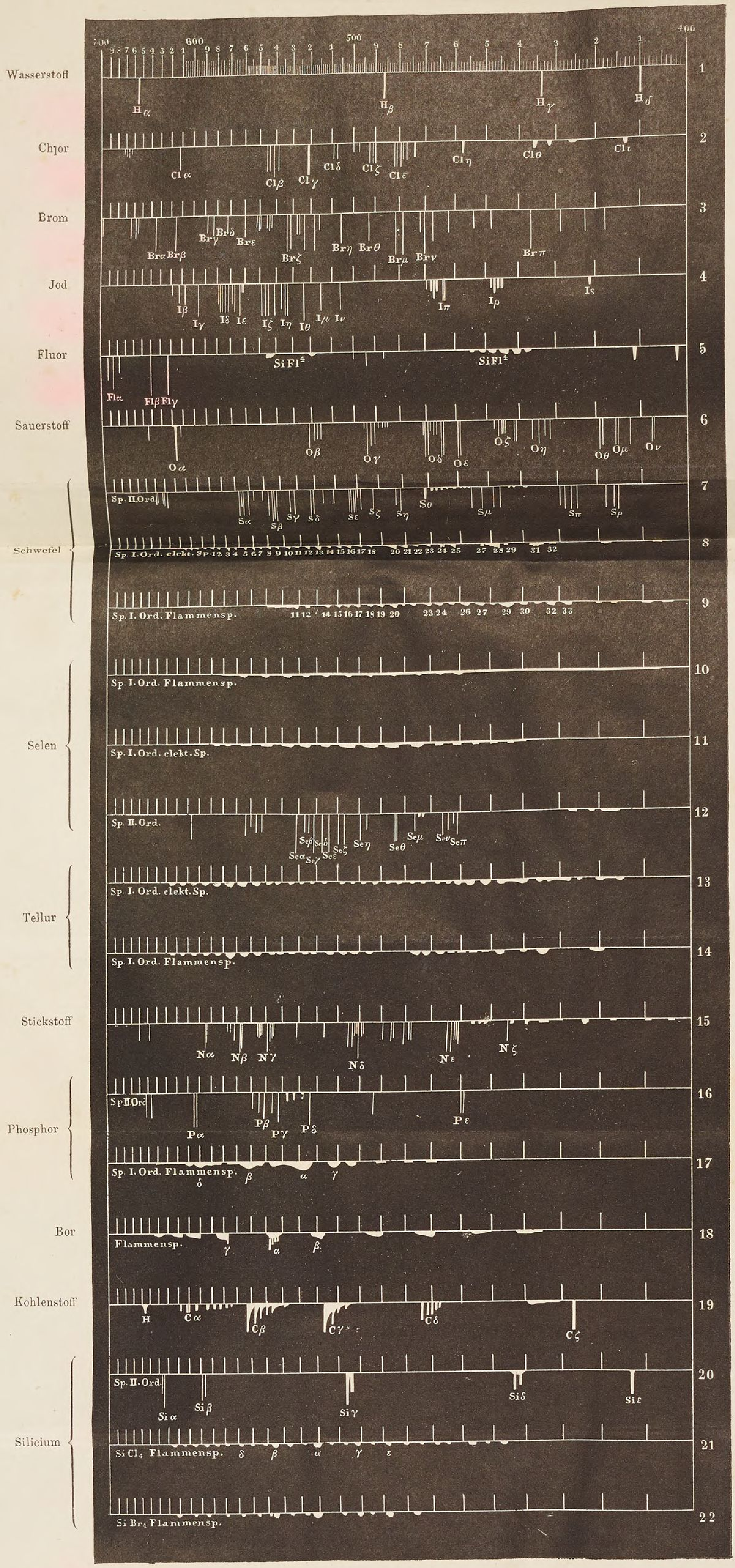
Seite *45*, Zeile 3 von oben ist statt: „Wasserstoff" zu lesen: „Wasserdampf".

Seite *53*, Zeile 4 von oben muss nach „Kilogramm" ein Komma stehen, dagegen muss dasselbe nach „Wegstrecke" wegfallen und ebenso Zeile 5 nach „Arbeit".

Tafel I.


Sonnen-
spectrum.
Wasserstoff.
Stickstoff.
Kohlenstoff
(Leuchtgas).
Kohlenstoff
(Cyangas).
A a B C D E b F G h H Hl
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170
Hα Hβ Hγ Hδ
1
2
3
4
5

Tafel II.



Wasserstoff
Chlor
Brom
Jod
Fluor
Sauerstoff
Schwefel
Selen
Tellur
Stickstoff
Phosphor
Bor
Kohlenstoff
Silicium
Sp. II. Ord.
Sp. I. Ord. elekt. Sp.
Sp. I. Ord. Flammensp.
Sp. I. Ord. Flammensp.
Sp. I. Ord. elekt. Sp.
Sp. II. Ord.
Sp. I. Ord. elekt. Sp.
Sp. I. Ord. Flammensp.
Sp II Ord
Sp. I. Ord. Flammensp.
Flammensp.
Sp. II. Ord.
SiCl4 Flammensp.
Si Br4 Flammensp.

Sauerstoff.

Literatur: Priestley, Experiments and Observations on different kinds of air, London 1775 bis 1777, 2, 29; 3, 1; Exper. and Observ. relating to various branches of natural Philosophy. London 1779. 1, 192. — Scheele, Abhandlungen von der Luft und dem Feuer, Upsala und Leipzig 1777; Neue Bemerkungen, Crell. Ann. 1785, 2, 229 und 291. — Lavoisier's Abhandl. in Crell chem. J. 4, 140; 5, 125; Crell. Ann. von 1786 bis 1791; System der antiphlogistischen Chemie, übersetzt von Hermbstädt, 1803. 1, 29 bis 122. — Berzelius, über die elektrochemische Verbrennungstheorie. Schw. J. 6, 119. Lehrbuch der Chemie 3. Aufl. 5, 46. — Grotthuss, über Verbrennung. Gilb. Ann. 33, 212; Schw. J. 4, 238; Gilb. Ann. 58, 345; 69, 241. — H. Davy, über die Flamme. Schw. J. 20, 134 und 175, Gilb. Ann. 56, 113 und 225. — Waldie, über die Flamme, Phil. Mag. J. 13, 86; J. pr. Chem. 15, 223. — Hilgard, über die Flamme, Ann. Chem. Pharm. 92, 129. — Frankland, über Lichtentwicklung in Flammen, London R. Soc. Proc. 11, 137, 366; Pogg. Ann. 105, 296; Pharm. J. Trans. (2) 9, 127; Ann. Chem. Pharm. Suppl. 6, 308.

Oxygenium. — Zeichen: O. — Atomgewicht = 16 (nach Stas 15·96). — Moleculargewicht (O_2) = 32. — Specif. Gewicht: 1·10563. Ein Liter Sauerstoff wiegt bei 0° und 0·76 m Druck 1·43028 g.

Der Sauerstoff ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas, von allen anderen Gasen, mit einer Ausnahme (Stickoxydul) schon dadurch leicht zu unterscheiden, dass ein glimmender Holzspahn in demselben in Flamme ausbricht und dass brennende Körper darin weit lebhafter brennen, als in atmosphärischer Luft.

Der englische Chemiker Priestley erkannte im Jahre 1771 das Sauerstoffgas als ein eigenthümliches Gas, und etwa ein Jahr später auch der schwedische Chemiker und Apotheker Scheele, ohne von Priestley's Untersuchungen Kenntniss zu haben. Priestley nannte das Gas dephlogistisirte Luft, nach einer damals geltenden Ansicht von dem Verbrennungsprocesse; Scheele nannte es Feuerluft. Condorcet führte den Namen Lebensluft dafür ein, und der ausgezeichnete französische Chemiker Lavoisier endlich gab ihm ums Jahr 1781 den Namen *Oxygène*, gebildet aus ὀξύς, sauer, und Stamm *γεν* (*γίγνομαι* werden, erzeugt werden), wegen seiner Eigenschaft, sich mit vielen anderen Elementen zu Säuren zu vereinigen. Dieser Name ist im Deutschen durch Sauerstoff wiedergegeben worden.

Der Sauerstoff gehört zu den in der Natur am häufigsten und am meisten verbreitet vorkommenden Elementen. Er findet sich in der Atmosphäre, der Luft, welche die starre und flüssige Masse unseres Planeten umgibt, ist darin gemengt, nicht chemisch verbunden, mit dem gasförmi-

gen Elemente Stickstoff und mit einigen anderen Gasen. Abgesehen von den letzteren, welche in verhältnissmässig nur geringer Menge vorkommen, besteht die atmosphärische Luft nahezu aus $^1/_5$ Sauerstoffgas und $^4/_5$ Stickstoffgas, dem Volumen (Maasse) nach, so dass also 5 Cubikfuss Luft annähernd 1 Cubikfuss Sauerstoffgas enthalten. — Der Sauerstoff macht ferner einen Bestandtheil des Wassers aus, das eine chemische Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff ist, worin der Sauerstoff $^8/_9$ des Gewichts beträgt, der Wasserstoff $^1/_9$. Fast alle Gebirgsarten und Erden, aus denen die Erdrinde besteht, sind Verbindungen des Sauerstoffs mit anderen Elementen, und mit sehr wenigen Ausnahmen enthalten Sauerstoff alle die so zahlreichen und verschiedenartigen Stoffe, welche in dem Organismus der lebenden Wesen, der Pflanzen und Thiere gebildet werden.

Es hat keine Schwierigkeit, aus der atmosphärischen Luft die Gase zu entfernen, welche neben Sauerstoff und Stickstoff darin vorkommen, wir sind auch im Stande den Sauerstoff selbst aus der Luft fortzuschaffen, so dass der Stickstoff zurückbleibt, aber es fehlt an einem Mittel, den Stickstoff aus der Luft wegzunehmen, so dass reines Sauerstoffgas zurückbliebe [1]). Deshalb lässt sich die atmosphärische Luft, welche mehr als eine Trillion Kilogramme Sauerstoff enthält, nicht direct zur Gewinnung von reinem Sauerstoff benutzen. Es gibt aber Verbindungen des Sauerstoffs, aus denen der Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden kann, und diese sind es, aus denen wir den Sauerstoff abscheiden, wenn wir dessen bedürfen.

Priestley erhielt zuerst das Sauerstoffgas beim Erhitzen des rothen Körpers, den wir jetzt als eine Verbindung von Sauerstoff und Quecksilber kennen und Quecksilberoxyd nennen, der aber zu jener Zeit rother Präcipitat genannt wurde. Die Verbindung zerfällt bei anfangender Glühhitze gerade auf in ihre Bestandtheile, in Quecksilber und Sauerstoff.

Um dies zu zeigen, bedient man sich des Fig. 1 abgebildeten Apparates.

Der Apparat besteht aus der Retorte *a*, worin das Oxyd enthalten, der zweifach tubulirten Kugelvorlage *b*, dem Gasleitungsrohre *c* und der mit Wasser gefüllten pneumatischen Wanne *d*, auf deren Brücke sich ein mit Wasser gefüllter Glascylinder befindet. Er wird auf folgende Weise zusammengestellt.

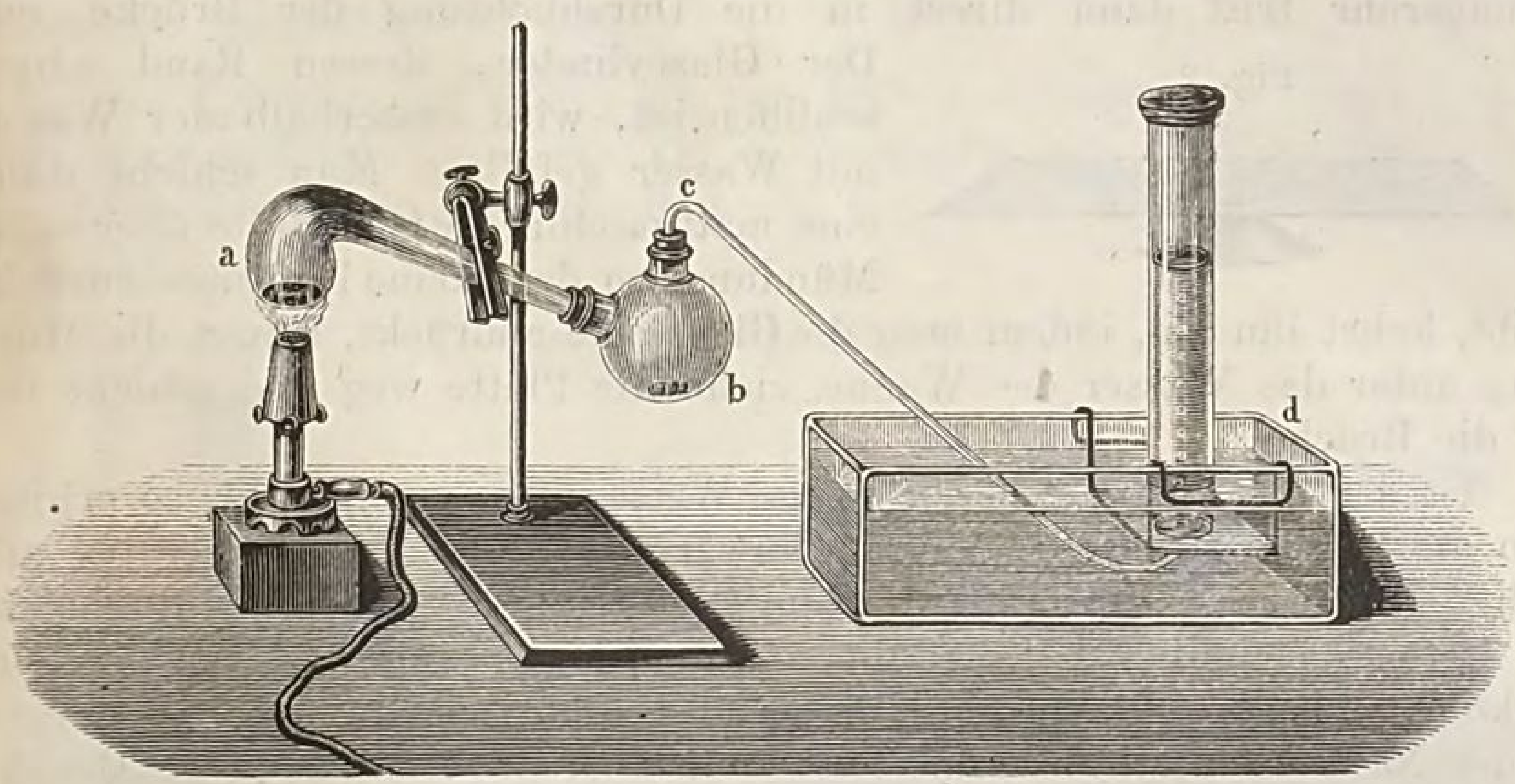
Nachdem einige Grammen (nicht mehr) des rothen Oxyds in die Retorte geschüttet sind [2]), befestigt man mittelst durchbohrter Korke den

[1]) Man kann ein Gas aus einem Gasgemenge durch Körper entfernen, welche mit dem Gase eine nicht gasförmige, also eine flüssige oder starre Verbindung eingehen. Körper, welche mit dem Sauerstoff der Luft solche Verbindungen bilden, gibt es genug, aber noch ist kein Körper bekannt, welcher in gleich einfacher Weise den Stickstoff der Luft wegnimmt, sich mit diesem zu einer starren oder flüssigen Verbindung vereinigt.

[2]) Um pulverige Körper in eine Retorte zu bringen, ohne den Hals der Retorte zu beschmutzen, schiebt man eine möglichst weite und hinreichend lange Glasröhre durch den Hals der Retorte bis in den Bauch und schüttet durch die Röhre das Pulver ein. Flüssigkeiten werden auf dieselbe Weise eingegossen; man steckt dann einen Trichter auf die Röhre. Retorten, welche auf der oberen Wölbung einen mit Glasstöpsel verschliessbaren Tubulus haben (wie die Kugelvorlage), durch welche man die Substanzen und Flüssigkeiten eingibt, heissen tubulirte Retorten, sind indess bei hohen Temperaturen nicht brauchbar, weil sie bei dieser am Tubulus leicht springen.

Hals der Retorte in dem einen Tubulus der Vorlage, das Gasleitungsrohr in dem anderen [1]), dann klemmt man die Retorte in den Halter, wie es aus

Fig. 1.



der Abbildung ersichtlich, nämlich so, dass die Retorte durch eine Bunsen'sche Gaslampe oder eine Berzelius'sche Spirituslampe erhitzt werden kann [2]), das Gasleitungsrohr unter die Brücke der pneumatischen Wanne reicht.

Die Wanne, von lackirtem Blech oder wie in Fig. 1 von Glas, ist mit Wasser bis etwa $^1/_2$ Zoll über die Brücke gefüllt; letztere besteht aus einem durchbohrten Blechstreifen, der, wie aus der Figur zu ersehen, leicht verschiebbar in die Wanne eingehängt ist. Damit die Gasblasen, welche aus dem Gasleitungsrohre hervortreten und im Wasser aufsteigen, sicher unter die Oeffnung der Brücke und so in den darüber stehenden Cylinder gelan-

[1]) Durchbohrte Korke gehören zu den bei chemischen Operationen sehr häufig gebrauchten Dingen. Zum Durchbohren dienen die Mohr'schen Korkbohrer, hohle Cylinder von Messingblech oder Weissblech, welche an dem unteren Ende geschärft sind, also hier eine kreisförmige Schneide haben. Man setzt die Schneide auf die zu durchbohrende Stelle des Korks und dreht den Bohrer vorsichtig durch den Kork hindurch, der dabei zweckmässig auf einer Pappscheibe aufsteht, damit die Schneide in diese eindringe, wenn sie aus dem Korke hervortritt. Ist die Schneide gehörig scharf — man schärft sie aussen mit einer gewöhnlichen Feile, innen mit einer Rundfeile, einem sogenannten Rattenschwanze, — so erhält man in gutem Korke eine völlig glatte Durchbohrung; wenn nöthig, hilft man mit der Rundfeile nach. Das Ausgebohrte, was in dem Rohre stecken bleibt, giebt einen kleinen Kork. Zwölf Bohrer von abnehmender Weite, in einander steckend, bilden einen Satz. In den innersten, engsten Bohrer des Satzes ist ein starker Eisendraht gesteckt; er dient zum Ausstossen der Korke aus den Bohrern und kann als Handhabe beim Bohren benutzt werden, indem man ihn quer durch Oeffnungen steckt, welche dazu an den Bohrern oben vorhanden sind. Da grössere Korke selten so frei von Poren sind, dass sie luftdicht schliessen, so überzieht man dieselben, nachdem sie in den Apparaten befestigt worden, ausserhalb mit geschmolzenem Siegellack, Guttapercha oder einem Harzkitt. Sehr gut eignet sich eine ganz dicke Lösung von Colophonium in Weingeist, die man mit einem Pinsel aufstreicht. Zu empfehlen ist es auch, die Korke mit geschmolzenem Paraffin zu tränken. Jetzt werden die Korke vielfach durch Stopfen aus vulcanisirtem Kautschuk ersetzt.

[2]) Die Beschreibung dieser Lampen siehe weiter unten bei Verbrennung.

gen, geht die Oeffnung auf der unteren Seite der Brücke in einen angelötheten, sehr flachen Sammeltrichter über, wie es Fig. 2 zeigt. Jetzt lässt man jedoch auch häufig den Sammeltrichter fort; das Gasleitungsrohr tritt dann direct in die Durchbohrung der Brücke ein.

Fig. 2.



Der Glascylinder, dessen Rand abgeschliffen ist, wird ausserhalb der Wanne mit Wasser gefüllt. Man schiebt dann eine mattgeschliffene Glasplatte über seine Mündung, so dass keine Luftblase zurückbleibt, kehrt ihn um, indem man die Glasplatte andrückt, bringt die Mündung unter das Wasser der Wanne, zieht die Platte weg und schiebt ihn auf die Brücke [1]).

Ist der Apparat auf beschriebene Weise zusammengestellt, so erhitzt man die Retorte, dieselbe langsam anwärmend, und die Temperatur allmälig steigernd. Die erste Wirkung der Hitze ist Ausdehnung der in der Retorte befindlichen Luft; die aus dem Gasleitungsrohre zuerst hervorkommenden Gasblasen sind daher atmosphärische Luft des Apparats. In der Nähe der Rothglühhitze tritt dann aber die Zersetzung des Quecksilberoxyds ein — das, beiläufig, beim Erhitzen fast schwarz wird, beim Erkalten aber die rothe Farbe wieder erhält —, es entweicht Sauerstoffgas, anfangs begreiflich noch gemengt mit Luft aus dem Apparate, später rein, wenn alle Luft durch das Gas verdrängt ist. Man lässt deshalb die Gasentwickelung einige Zeit andauern, ehe man den auf der Brücke stehenden Cylinder über die Oeffnung schiebt, um das Gas zu sammeln. Die Gasblasen steigen in dem Wasser des Cylinders empor und verdrängen so nach und nach völlig das Wasser aus demselben. Das Quecksilber legt sich in Tropfen in der Wölbung der Retorte an, da es bei der Zersetzungstemperatur verdampft, später fliessen die Tropfen in die Vorlage.

Soll der Versuch in angegebener Weise gelingen, so muss nothwendig das Glas der kleinen Retorte sehr schwer schmelzbar sein; ist dies nicht der Fall, so erweicht es bei der Hitze, welche zur Zersetzung des Quecksilberoxyds erfordert wird, und vermag dann nicht das Oxyd zu tragen; die Retorte baucht sich unten aus, wird durch den schwachen Druck des Gases aufgeblasen und durchlöchert. Fehlt es an einer Retorte aus geeignetem Glase, so hilft man sich damit, dass man den unteren Theil des Bauches der Retorte, den Theil, welcher von der Flamme getroffen wird, mit einem Ueberzuge von Lehm versieht, diesen Theil beschlägt, wie man sagt [2]); die so geschützte Retorte trägt dann bei Glühhitze das Oxyd.

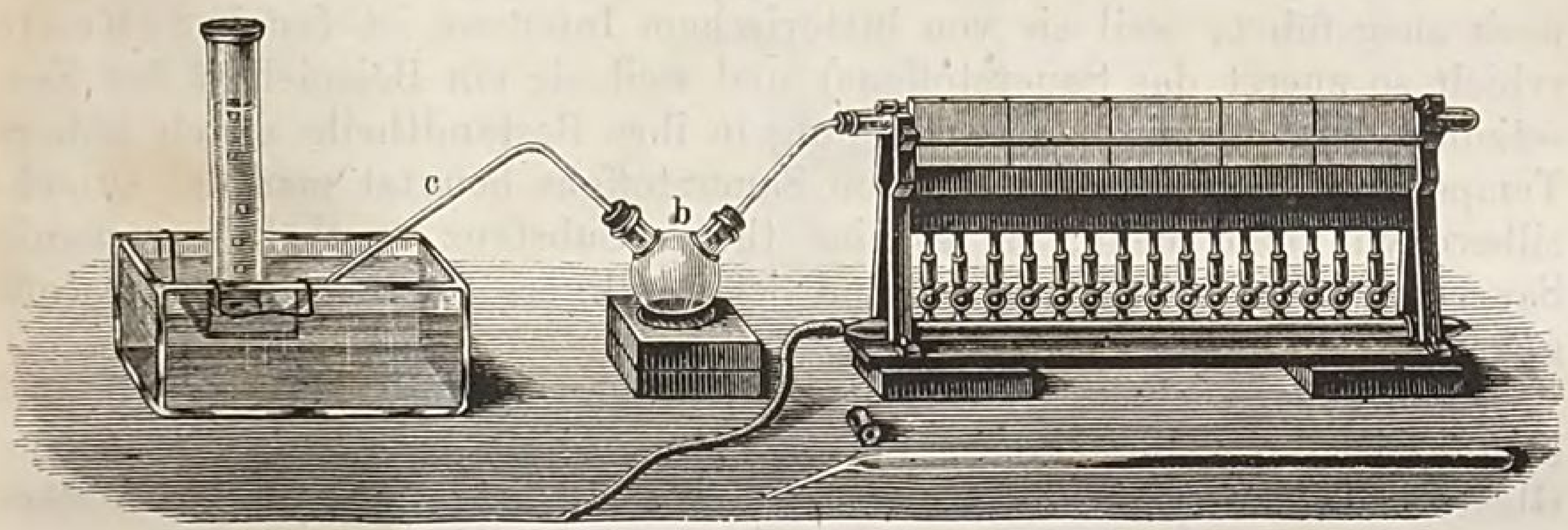
[1]) Auf gleiche Weise bringt man Flaschen, in denen Gas gesammelt werden soll, auf die Brücke. Man füllt sie mit Wasser, verschliesst ihre Mündung mit dem Finger oder der flachen Hand u. s. w.

[2]) Man verreibt Lehm oder mageren Thon mit Wasser, dem ein wenig Soda zugesetzt ist, zu einem zarten Breie und streicht diesen mittelst eines Pinsels oder einer Feder auf das Glas. Ist der Anstrich trocken, so wird ein zweiter gemacht, und dies genügt für vorliegenden Zweck, wo der Ueberzug, der Beschlag, nicht dicker als ein starkes Kartenblatt zu sein braucht. Für andere Zwecke muss der Beschlag dicker sein und sich bis zum Halse der Retorte, selbst noch auf einen Theil des Halses erstrecken. Dergleichen beschlagene Retorten sind ausserordentlich brauchbar; sie können unmittelbar im Kohlenfeuer erhitzt werden. Es hat nicht allein keinen Nutzen, sondern ist nachtheilig, den Beschlag sehr dick zu machen, wie es wohl geschieht; eine Dicke von 1 bis 2 Linien reicht immer aus.

Sehr gut lässt sich die Zersetzung des Quecksilberoxyds, für unseren Versuch, in einer von den schwer schmelzbaren Glasröhren bewerkstelligen, welche für die Zwecke der Chemiker in manchen Glashütten, namentlich Böhmens, angefertigt werden.

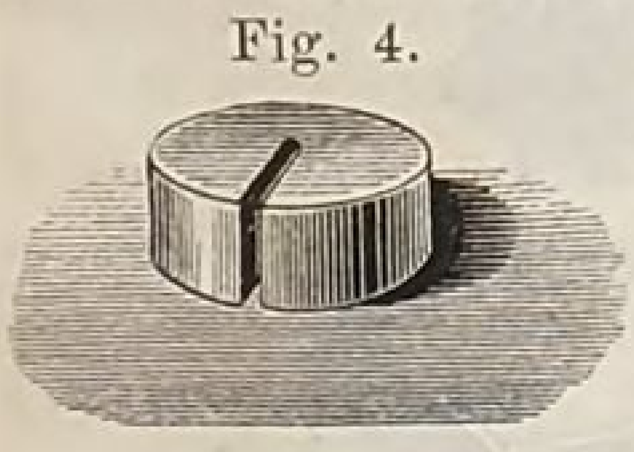
Das Erhitzen der Röhre geschah früher zwischen glühenden Kohlen, jetzt wird meistens dazu ein Verbrennungsofen mit Gasflammen, wie er zur Elementaranalyse verwandt wird, benutzt. Fig. 3 zeigt die ganze Vorrichtung.

Fig. 3.



Die zehn bis zwölf Zoll lange an dem hinteren Ende zugeschmolzene Röhre wird etwa zur Hälfte mit Quecksilberoxyd gefüllt und dann so in den Ofen eingelegt, dass der das Rohr verschliessende Stopfen etwa drei Finger breit von demselben entfernt ist. Das Rohr ist, wie aus der Abbildung zu ersehen, mit einer zweifach tubulirten Vorlage luftdicht verbunden. Statt der in Fig. 1 angegebenen pneumatischen Wanne kann man auch einfach eine irdene oder gläserne Schale anwenden, auf welcher eine mit einem Einschnitte versehene Holzscheibe, Fig. 4, liegt. Die Mündung des Gasleitungsrohres tritt in den Einschnitt und darüber wird der Cylinder gestellt. Ist die Scheibe nicht aus in Wasser untersinkendem Holze (Buchsbaum, Pockholz), so wird sie durch eingegossenes Blei hinreichend beschwert. Hat man den Apparat zusammengestellt, so wird das Rohr durch kleine allmälig zu vergrössernde Flammen erhitzt. Die Gasentwickelung beginnt dann bald, und wenn man annehmen kann, dass die Luft ziemlich vollständig aus dem Apparate verdrängt ist, fängt man das Sauerstoffgas in dem Cylinder auf. Das Quecksilber sammelt sich zum grössten Theile vorn in der Röhre an, da die Röhre wegen des Korkes etwas weit aus dem Ofen hervortreten muss, meistens gelangt nur ein kleiner Theil Quecksilber in die Kugelvorlage.

Fig. 4.



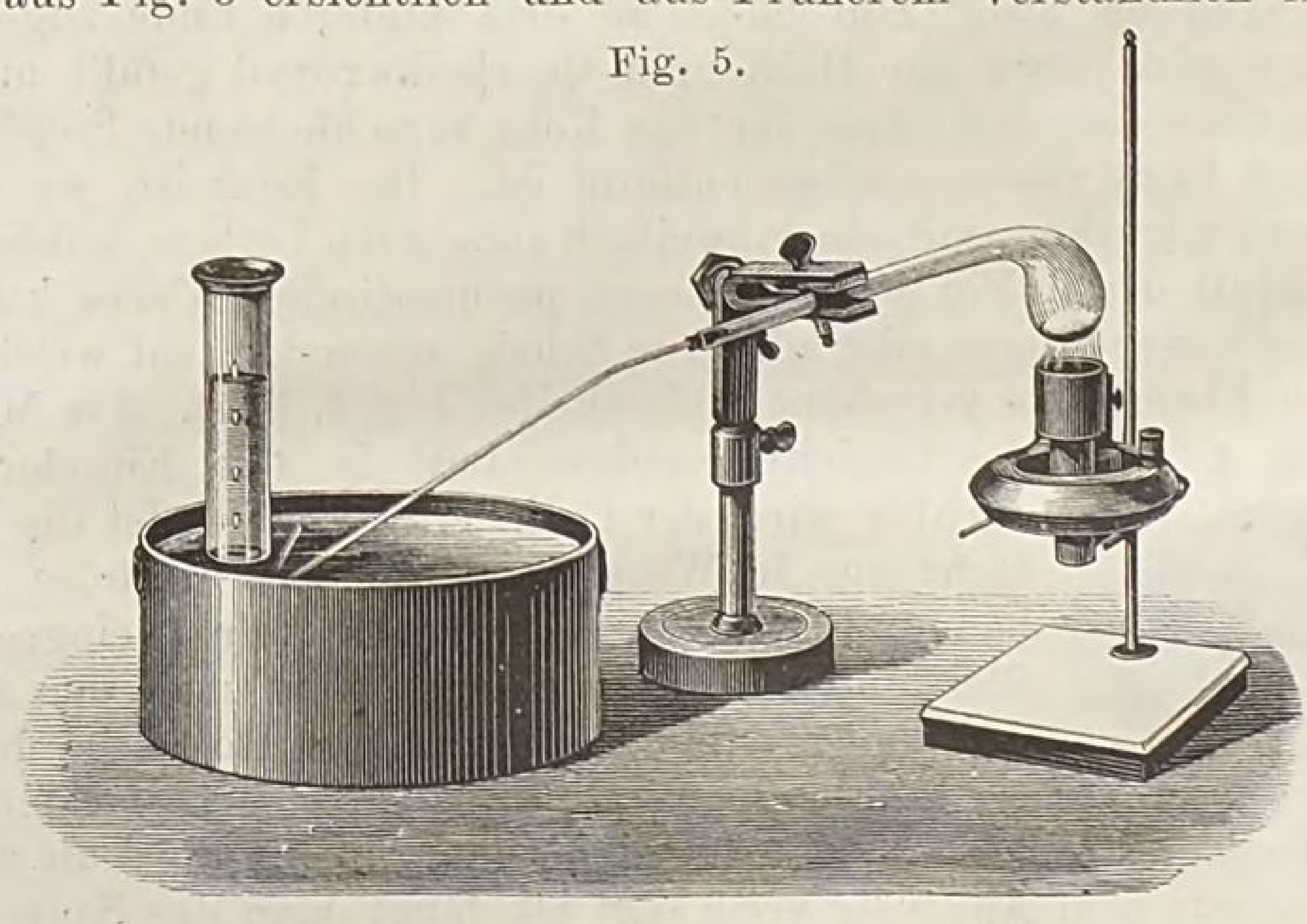
Statt das böhmische Glasrohr durch ein Gasleitungsrohr mit der Vorlage zu verbinden, kann man dasselbe auch vor der Gebläselampe ausziehen und den engeren ausgezogenen Theil so biegen, dass die Spitze mit einem Kork in die Vorlage eingesetzt werden kann. Die Röhre braucht dann nur wenig aus dem Ofen hervorzutreten, das Quecksilber gelangt zum grössten Theile in die Vorlage. Die gefüllte Röhre lässt sich wiederholt gebrauchen, da das darin befindliche Oxyd für mehrere Versuche ausreicht.

Um zu zeigen, dass das aus dem Quecksilberoxyd erhaltene Gas Sauerstoffgas ist, wird der oben angedeutete Versuch damit angestellt, nämlich ein glimmender Holzspahn in dasselbe gebracht. Man schiebt den Cylinder von der Brücke in das tiefere Wasser, verschliesst die Mündung desselben durch die Glasplatte, hebt ihn, diese andrückend, heraus und stellt ihn aufrecht. Zieht man nun die Platte weg und senkt man einen langen, dünnen, unten glimmenden Spahn in das Gas, so bricht er in Flamme aus. Der Versuch kann in demselben Gase mehrmals angestellt werden.

Die Zersetzung des Quecksilberoxyds auf angegebene Weise wird nur noch ausgeführt, weil sie von historischem Interesse ist (auch Scheele erhielt so zuerst das Sauerstoffgas) und weil sie ein Beispiel ist der Zersetzung einer chemischen Verbindung in ihre Bestandtheile durch höhere Temperatur. Zur Darstellung von Sauerstoffgas benutzt man das Quecksilberoxyd nicht mehr; es ist eine theure Substanz, enthält nur wenig Sauerstoff ($7^1/_2$ Proc.) und es sind jetzt billigere Quellen des Sauerstoffs gekannt.

Ein ausgezeichnetes Material zur Gewinnung von sehr reinem Sauerstoffgas ist das Kaliumchlorat, $KClO_3$. Man bringt das Salz in eine kleine Glasretorte, befestigt mittelst eines durchbohrten Korkes im Halse derselben ein Gasleitungsrohr und stellt übrigens den Apparat zusammen, wie es aus Fig. 5 ersichtlich und aus Früherem verständlich ist. Das

Fig. 5.



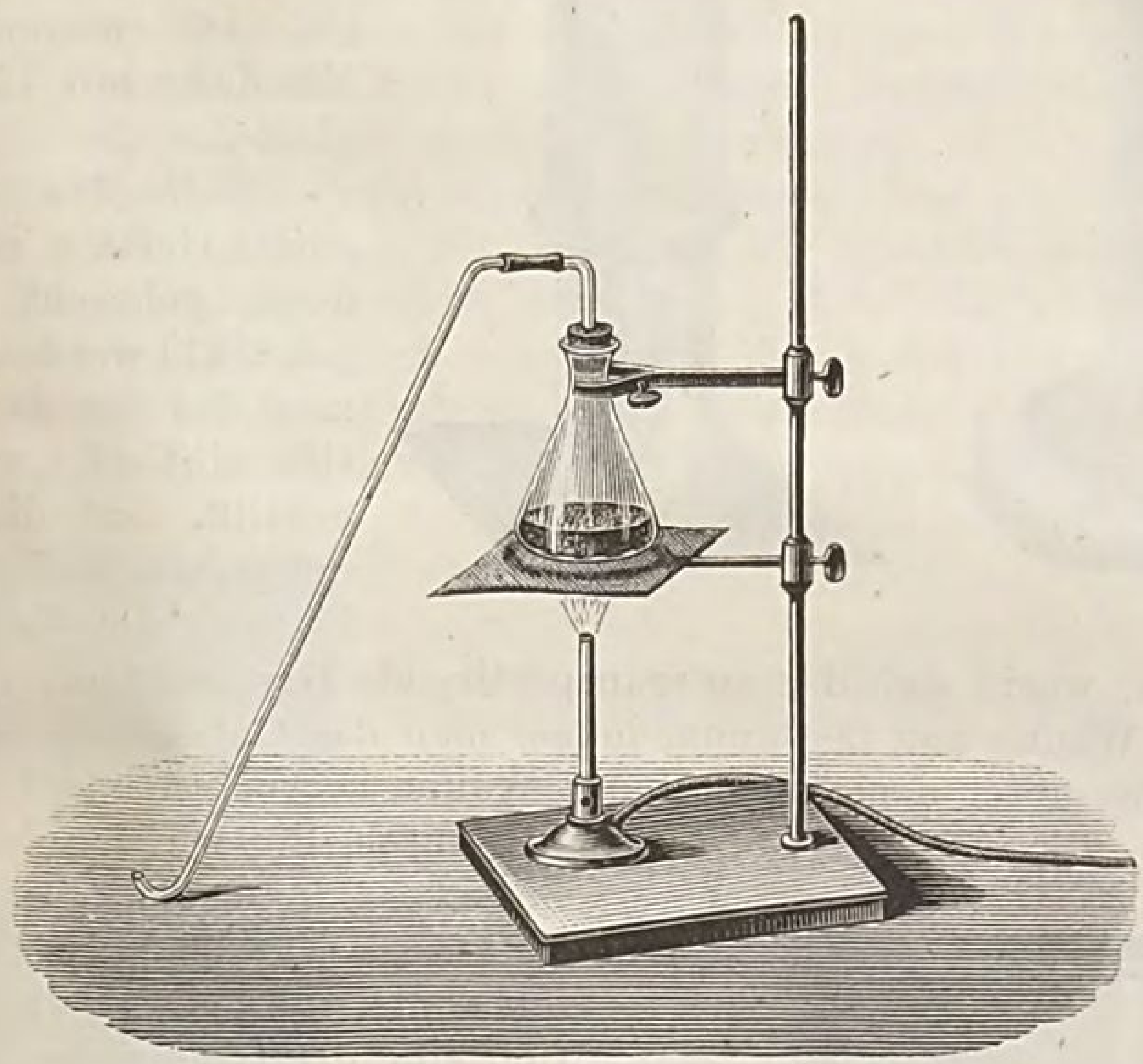
Salz schmilzt beim Erhitzen und bald entwickeln sich dann lebhaft Blasen von Sauerstoffgas aus demselben. Man muss das Erhitzen umsichtig leiten, muss Sorge tragen, dass die Gasentwickelung nicht zu stürmisch werde, weil sonst die Retorte zerspringen kann, wenn das Gasleitungsrohr nicht weit genug ist, um dem Gase hinreichend schnell Abzug aus der Retorte zu gestatten. Anfangs schmilzt das Salz dünnflüssig, später wird es zähflüssig und schäumt stark auf; man darf deshalb die Retorte nur etwa zur Hälfte mit dem Salze füllen.

Statt einer Retorte kann man auch sehr zweckmässig kleine conische Kölbchen, sogenannte Erlenmeyer'sche Bechergläser, anwenden (Fig. 6). Man erwärmt dieselben erst allmälig und vorsichtig, am besten mit

leuchtender Flamme. Ein Kölbchen kann bei vorsichtiger Behandlung häufig gebraucht werden.

Sobald das auf die Brücke der pneumatischen Wanne gestellte Gefäss (Cylinder oder Flasche) sich mit Sauerstoffgas gefüllt hat, wird ein anderes

Fig. 6.



an seine Stelle gesetzt und so fort, so lange als das Salz noch Gas ausgibt. Das Endresultat der Zersetzung, welche das Salz beim Erhitzen erleidet, lässt sich sehr einfach wie folgt veranschaulichen: $KClO_3$ gibt KCl und O_3. Es entlässt allen Sauerstoff, wird zu Chlorkalium.

Soll das in einem Cylinder aufgefangene Sauerstoffgas nicht sogleich zu Versuchen verwandt werden, so kann man das Gas darin für einige Zeit aufbewahren, wenn man die bedeckende Glasplatte mit einem Gewichte beschwert. Es wird dabei indess vorausgesetzt, dass die Mündung des Cylinders und die Platte sorgfältig abgeschliffen oder mit etwas Talg bestrichen sind. Für den Fall aber, dass das Gas längere Zeit aufbewahrt werden soll, wird die Mündung des von der Brücke der Wanne in das tiefere Wasser gezogenen Cylinders nicht mit einer Glasplatte bedeckt, sondern man drückt eine Untertasse (oder ein ähnliches flaches Gefäss) unter dem Wasser an die Mündung und hebt den Cylinder in der Untertasse stehend heraus. Das in der Untertasse befindliche Wasser sperrt das im Cylinder enthaltene Gas von der äusseren Luft ab, wie es Fig 7 (a. f. S.) zeigt. Auf gleiche Weise wird das Gas in Flaschen, worin es aufbewahrt werden soll, mittelst tieferer Gefässe, z. B. Bechergläser, abgesperrt, wie aus Fig. 8 (a. f. S.) ersichtlich. Man kann indess auch die Mündung der Flaschen unter dem Wasser der Wanne mit einem zuvor aufgepassten Korke schliessen und die Flaschen, in denen man ein wenig Wasser zurückgelassen hat, umkehren, d. h. mit der Mündung nach unten hinstellen.

Will man mit dem Gase eines Cylinders Versuche anstellen, das in dem Cylinder auf beschriebene Weise durch Wasser abgesperrt ist, so bringt man die Mündung des Cylinders mit der Untertasse unter Wasser, zieht die Tasse weg und bedeckt nunmehr die Mündung mit einer Glasplatte.

Fig. 7.

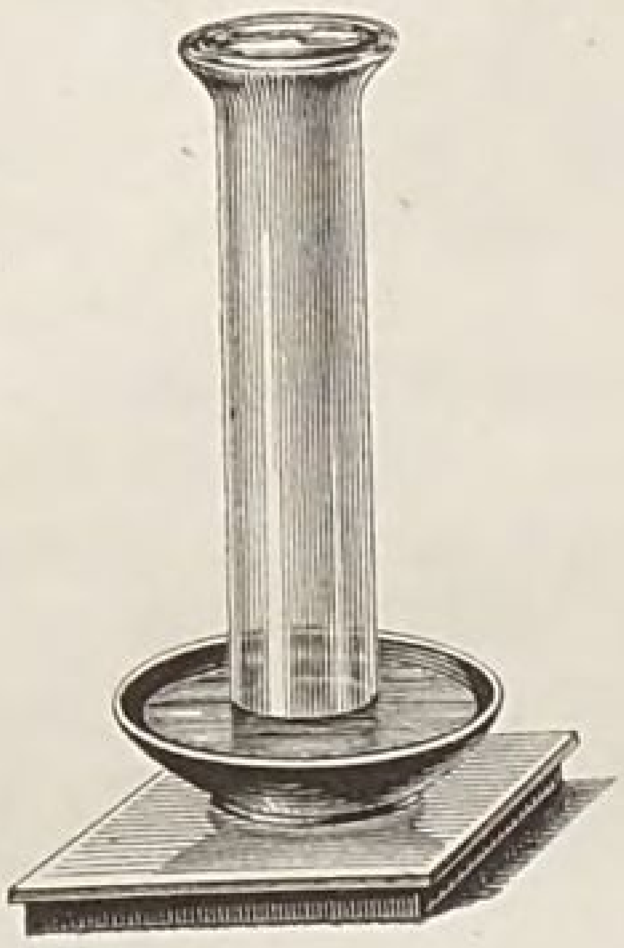
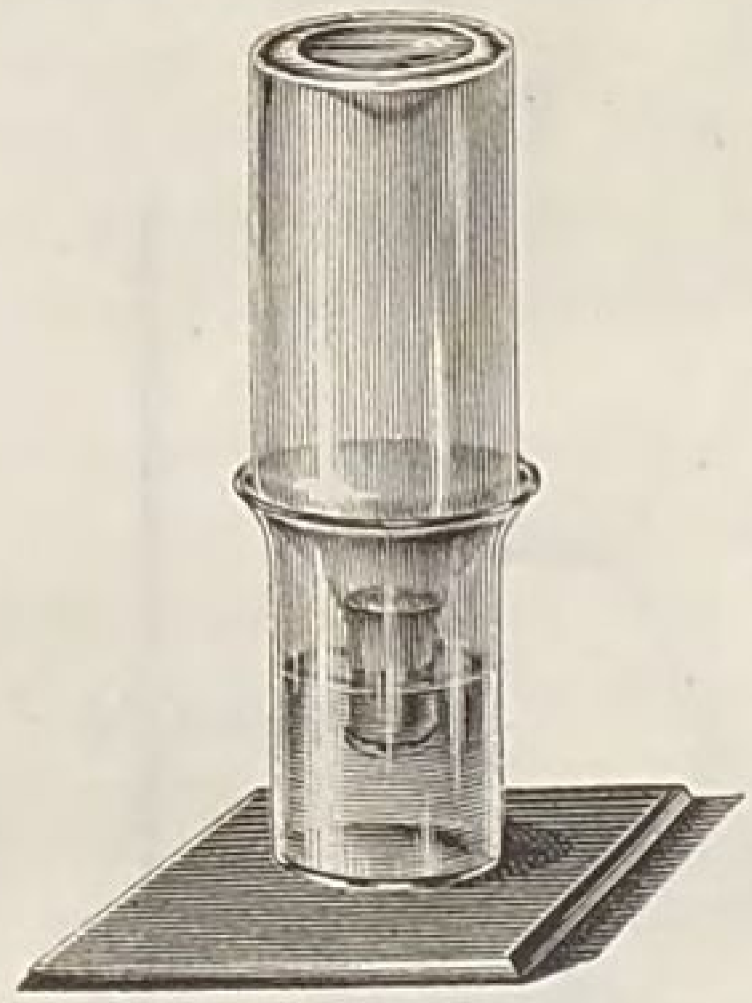
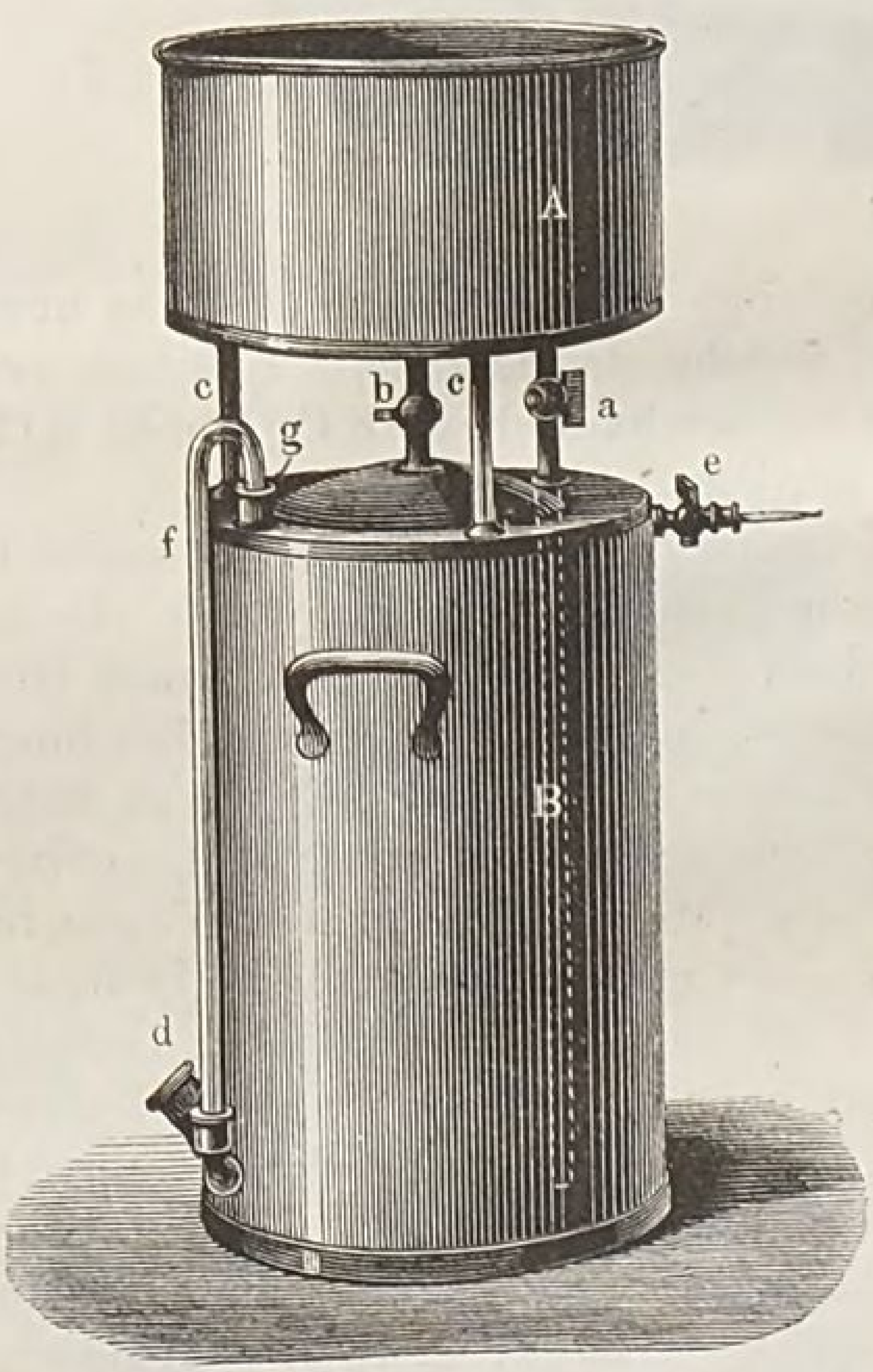


Fig. 8.



Soll das Gas aus einem Gefässe in ein anderes gebracht (transportirt) werden, so stellt man das für das Gas bestimmte Gefäss, mit Wasser gefüllt, auf die Brücke der pneumatischen Wanne, bringt dann die Mündung des Gefässes, worin sich das zu transportirende Gas befindet, unter das Wasser der Wanne und lässt nun, indem man das Gefäss mehr und mehr neigt, das Gas unter dem Trichter der Wanne hervortreten. Es gelangt so, durch die Oeffnung der Brücke hindurch, in das darüber stehende Gefäss. Wie leicht zu erkennen, muss die Wanne für diese Operation eine der Grösse des zu entleerenden Gefässes angemessene Tiefe haben.

Fig. 9.

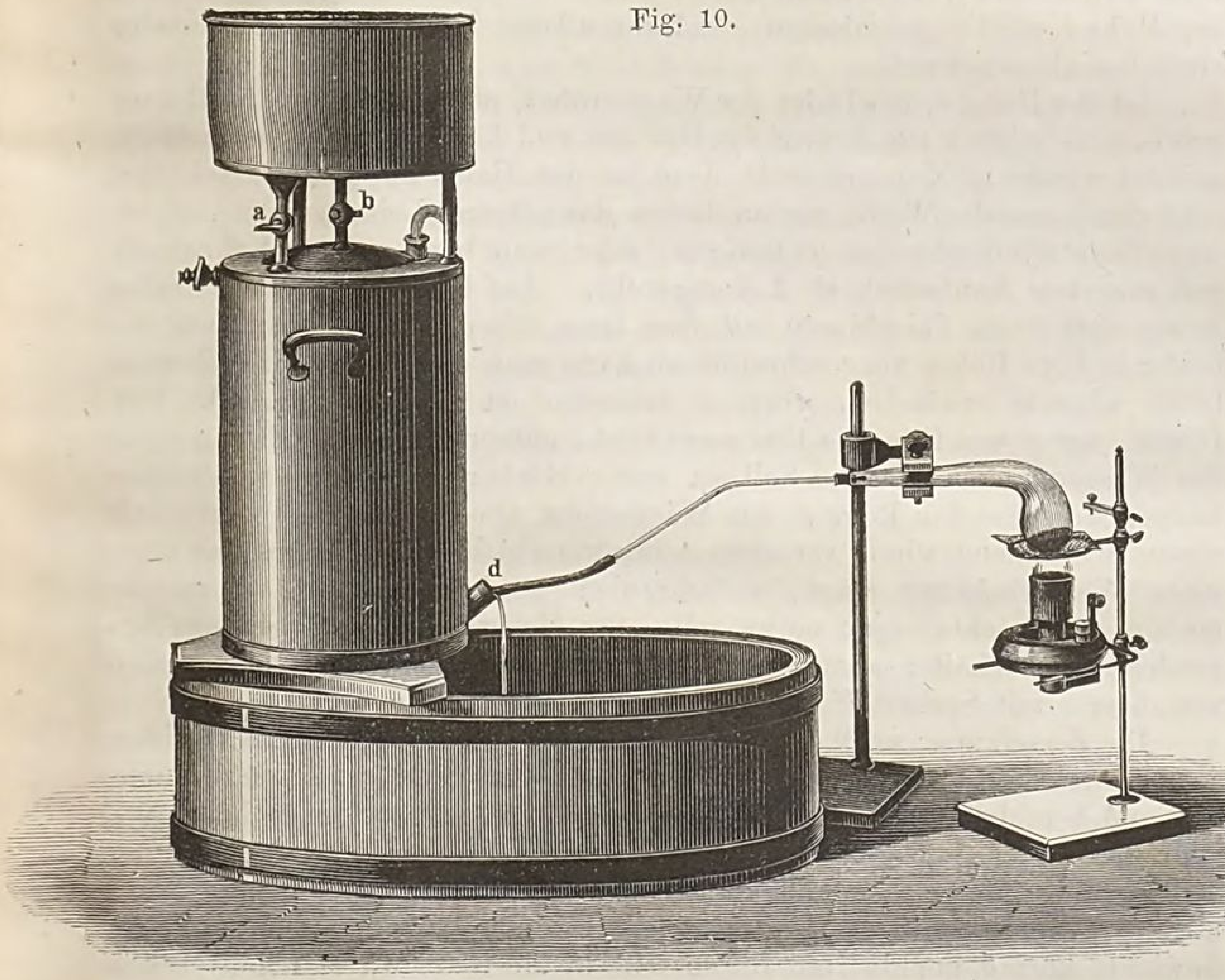


Zum Auffangen und Aufbewahren grösserer Mengen von Sauerstoffgas (und natürlich auch von anderen Gasen) dienen Gasbehälter aus Kupferblech oder Zinkblech, gewöhnlich sauber lackirt. Der in Fig 9 abgebildete Gasbehälter von Pepys empfiehlt sich als besonders zweckmässig und bequem. Er besteht aus dem unteren cylindrischen Theile *B* und dem oberen gleichfalls cylindrischen Theile *A*, welcher etwa nur ein Drittheil so hoch als der untere Theil und oben offen ist. Durch die mit Hähnen versehenen Röhren *a* und *b*, welche zugleich mit *cc* als Stützen oder Träger von *A* dienen, kann *B*, der Behälter für das Gas, mit *A*, dem Wasserbehälter, in Verbindung gesetzt werden. Die Röhre *a* geht bis fast auf den Boden von *B* hinab, wie es punktirt angedeutet ist, die Röhre *b* darf aber nicht im mindesten in *B* hineinragen. An *B* befindet sich, dicht über dem Boden, das kurze, schräg aufwärts

stehende, weite Ansatzrohr *d*, welches im Inneren ein Schraubengewinde hat und durch eine Schraube mit Lederring oder Kautschukring luftdicht verschlossen werden kann. Allenfalls kann auch ein guter Kork zum Verschlusse dienen. Oben an *B* ist das mit einem Hahne versehene Ansatzrohr *e* vorhanden, an welchem sich ein äusseres Schraubengewinde befindet, um Röhren anschrauben zu können, wie es die Abbildung zeigt. Das starke Glasrohr *f*, ein sogenannter Niveauzeiger, Wasserstandszeiger, ist mittelst durchbohrter Korke und darüber fassender Schrauben luftdicht in den röhrenförmigen Ansätzen *gg* befestigt.

Soll der Gasbehälter gebraucht werden, so öffnet man die Hähne *a*, *b* und *e* und giesst so lange Wasser in *A*, bis dasselbe aus *e* abzulaufen anfängt. Dann schliesst man *e*; die noch in *B* befindliche Luft entweicht nun bei fernerem Eingiessen von Wasser durch die Röhre *b*. Um das Entweichen der letzten Antheile Luft möglich zu machen, darf, wie erwähnt, *b* nicht in *B* hineinreichen und ist der obere Theil von *B*, unter *b*,

Fig. 10.



etwas gewölbt. Nach vollständiger Füllung von *B* mit Wasser dreht man nun auch die Hähne *a* und *b* zu, und der Gasbehälter ist zur Aufnahme von Gas vorbereitet.

Man stellt denselben über eine hölzerne Wanne, wie es Fig. 10 zeigt, und entfernt von *d* die Schraube. Schliessen alle Hähne dicht und ist der Niveauzeiger luftdicht befestigt, so kann kein Wasser ausfliessen, weil keine Luft eindringen kann. Führt man nun ein Gasleitungsrohr in *d*

ein, was sehr erleichtert wird, wenn man dem unteren Theile des Rohrs durch eine Röhre aus vulcanisirtem Kautschuk Biegsamkeit gegeben hat, und lässt man Gas eintreten, so verdrängt dies, in *B* aufsteigend, nach und nach das Wasser und dies fliesst aus *d* in die Wanne. Der Niveauzeiger lässt den Stand des Wassers, also den Betrag der Füllung mit Gas, erkennen, und es steht begreiflich nichts entgegen, den Behälter auszumessen, z. B. mit einem Litermaasse, und an dem Niveauzeiger eine Scala anzubringen.

Das in dem Pepys'schen Gasbehälter enthaltene Gas lässt sich auf verschiedene Weise zu Versuchen verwenden. Der obere Theil *A* des Behälters stellt, mit Wasser gefüllt, eine pneumatische Wanne dar. Um darin einen Cylinder oder eine Flasche mit Gas zu füllen, bringt man dieselben, mit Wasser gefüllt, über die Röhre *b*, öffnet den Hahn der Röhre *a* ganz und darauf den Hahn von *b* so weit, dass das Gas, welches von dem durch *a* in den Gasraum *B* fliessenden Wasser verdrängt wird, in mässig grossen Blasen in das über *b* stehende Gefäss tritt. Ist das Gefäss gefüllt, so wird der Hahn *b* wieder geschlossen; der Hahn *a* kann immer offen bleiben oder auch geschlossen werden.

Ist der Hahn *a*, der Hahn der Wasserröhre, offen und wird der Hahn *e* geöffnet, so strömt aus diesem das Gas aus und kann so, wohin es beliebt, geleitet werden. Man schraubt dazu an den Hahn ein glattes Messingrohr von passender Weite, um an diesem das gläserne Leitungsrohr mittelst einer Kautschukröhre zu befestigen, oder man benutzt eine Röhre von vulcanisirtem Kautschuk als Leitungsrohr. Auf leicht ersichtliche Weise lassen sich auch Thierblasen mit dem Gase füllen. Wird eine spitz zulaufende enge Röhre vorgeschraubt, so kann man das Gas in eine Flamme leiten oder es anzünden, wenn es brennbar ist (s. oben Fig. 14). Der Druck, unter welchem das Gas ausströmt, entspricht natürlich der Höhe des Wasserstandes in *A*. Soll es unter stärkerem Drucke ausströmen können, so muss das Rohr *a*, das Wasserrohr, oben, in *A*, im Inneren mit einem Schraubengewinde versehen sein, um ein längeres Rohr, das oben einen Wasserbehälter trägt, aufschrauben zu können. Es ist zweckmässig, ich möchte sagen nothwendig, für die brennbaren Gase einen besonderen Gasbehälter anzuwenden, damit nicht durch Zusammentreffen von diesem mit Sauerstoff explosive Gasgemenge entstehen.

Die Zersetzung, welche das chlorsaure Kalium beim Erhitzen erleidet, die Entwickelung von Sauerstoffgas aus demselben wird ungemein erleichtert und beschleunigt, wenn man dem Salze gewisse Substanzen beimengt. Sehr gut eignet sich dazu Braunstein, ein Mineral, das eine Verbindung des Metalles Mangan mit Sauerstoff ist. Bringt man das chlorsaure Kalium gemischt mit der Hälfte seines Gewichts oder mit dem gleichen Gewichte körnig gepulverten Braunstein in die Retorte, so erfolgt schon bei mässigem Erhitzen des Gemisches eine so lebhafte Entwickelung von Sauerstoffgas, dass man die Temperatur sorgfältig reguliren muss, um eine zu stürmische Entwickelung zu verhüten. Man thut wohl, unter die Retorte ein Stück Drahtnetz zu legen, durch welches die Hitze der Flamme gemildert und vertheilt wird (siehe die Abbildung). Für die Bereitung etwas grösserer Mengen von Sauerstoffgas, z. B. zur Füllung des Gasbehälters, mischt man daher dem chlorsauren Kalium Braunstein zu, am besten zuvor geglühten, und wenn man sehr bedeutende Menge des Gases,

für technische Verwendung, darstellt, so geschieht das Erhitzen des Gemisches nicht in Glasgefässen, sondern in eisernen Flaschen, wie wir sie unten bei der Darstellung des Gases aus Braunstein kennen lernen werden.

Wie Braunstein wirkt auch Kupferoxyd (Verbindung von Kupfer und Sauerstoff) und wirken noch mehrere andere Körper, so fein vertheiltes Platin (Platinmohr), Bleisuperoxyd, Eisenoxyd. Während das Kaliumchlorat erst über 350° Sauerstoff entwickelt, beginnt die Entwickelung, wenn es gemischt ist mit dem gleichen Gewicht von gefälltem Eisenoxyd bei 110 bis 120°, von Mangansuperoxyd bei 200 bis 205°, von Kupferoxyd bei 230 bis 235°, von Platinschwarz bei 260 bis 270°, von Bleisuperoxyd bei 280 bis 285° [1]). v. Babo schlägt vor zur Erhaltung eines gleichmässigen langsamen Gasstroms Kochsalz hinzuzufügen, z. B. 12 Thle. $KClO_3$, 6 Thle. KCl, 1 Thl. MnO_2.

Auf welche Weise die fraglichen Substanzen wirken, ist noch nicht genügend erklärt. Sie bleiben unverändert, indem sie die Wirkung auf das Kaliumchlorat ausüben, wirken also anscheinend nur durch ihre Gegenwart. Es sind sogenannte Contactsubstanzen. Meistens leitet man ihre Wirkung von einem bedeutenden Wärmeabsorptionsvermögen [2]) ab. Der Braunstein, als fester Körper, wird rasch heiss und nimmt leichter zugeführte Wärme auf; jedes Körnchen Kaliumchlorat ist mit einem heissen Braunsteinkörnchen in Berührung. Es ist also gerade so gut, als ob chlorsaures Kalium in einer dünnen Schicht auf eine heisse Platte gestreut würde. Mischt man dem chlorsaurem Kalium nicht viel von den Substanzen und zwar fein gepulvert bei, so fängt das Gemisch oft an einer Stelle an zu glimmen und diese Feuererscheinung durchzieht dann nach und nach das ganze Gemisch.

Wir wollen hier noch besonders darauf aufmerksam machen, dass aller aus Kaliumchlorat entwickelte Sauerstoff geringe Mengen von Chlor [3]) enthält. Besonders ist dies der Fall, wenn dem Kaliumchlorat Braunstein, Bleisuperoxyd u. s. w. beigemischt war. Um ihn davon zu befreien, muss er mit Natronlauge gewaschen werden.

Ausser aus Quecksilberoxyd und aus chlorsaurem Kalium kann Sauerstoffgas noch aus vielen anderen Sauerstoffverbindungen gewonnen werden. Diese Gewinnungsmethoden mögen vorläufig unbeachtet bleiben, denn es ist Zeit, die Eigenschaften des Sauerstoffs näher zu besprechen, und man muss mit dem chemischen Charakter, der Eintheilung und der Benennung der Sauerstoffverbindungen bekannt sein, um Interesse an den fraglichen Gewinnungsmethoden nehmen und das Wesen derselben verstehen zu können.

Das Sauerstoffgas ist, wie schon oben gesagt, geruchlos und geschmacklos. Seine Dichte (specif. Gewicht) ist etwas grösser als die der atmosphärischen Luft. Die älteren Versuche von Biot und Arago hatten das specif. Gewicht (atmosphärische Luft = 1·0000...) zu 1·1036 ergeben; die Versuche von de Saussure zu 1·10562, von Berzelius und

1) Wiederhold, Pogg. Ann. **116**, 171; **118**, 186.

2) Wiederhold, Pogg. Ann. **116**, 171; Krebs, Zeitschr. Chem. 1870, 243, Dingl. pol. J. **197**, 293. Weitere Untersuchungen hierüber siehe E. Baudrimont, Compt. rend. **73**, 254.

3) Marignac, Ann. Pharm. **44**, 13; Erdmann und Marchand, J. pr. Chem. **31**, 274; A. Vogel, Repert. Pharm. (3) **3**, 145.

Dulong zu 1·1026. Die letztere Zahl war lange Zeit hindurch in den Lehrbüchern der Chemie die geltende. Neuere Wägungen von Dumas und Boussingault [1]) gaben die Zahl 1·1057, mit welcher die Resultate der noch neueren Wägungen von Regnault so gut wie übereinstimmen. Regnault fand nämlich das specif. Gewicht 1·10563, also genau so wie es früher de Saussure gefunden hatte.

Wird das specif. Gewicht des Wasserstoffs als Einheit genommen = 1 gesetzt, so berechnet sich das specif. Gewicht des Sauerstoffs zu 15·96, wenn man bei der Rechnung das specif. Gewicht des Wasserstoffs zu 0·06926 nimmt, wie es Regnault gefunden. Es ist nämlich $\frac{1{\cdot}10563}{0{\cdot}06926}$ = 15·96. Das Atomgewicht des Sauerstoffs ist also ebenfalls = 15·96. Dies geht auch aus den directen Versuchen von Stas hervor. Derselbe bestimmte das Atomgewicht des Sauerstoffs aus den Analysen von NH_4Cl, $AgCl$, $AgClO_3$, $AgBrO_3$, $AgJO_3$, $AgNO_3$ zu 15·852 und bezeichnet es als unwahrscheinlich, dass das Atomgewicht höher als 15·96 sei. Diese Zahl wird gewöhnlich zu 16 corrigirt, weil man im Wasser das Gewichtsverhältniss des Wasserstoffs zum Sauerstoff genau wie 1 : 8 annimmt und zu Wasser sich 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas vereinigen (siehe Wasser).

1 Liter (1000 Cubikcentimeter) Sauerstoffgas wiegt bei 760 mm B. und 0° C.: 1·4298 g, während 1 Liter atmosphärische Luft 1·2932 g wiegt; 1 Cubikmeter Sauerstoffgas (29·17 Pariser Cubikfuss; 32·34 Rheinl. Cubikfuss; 35·31 Engl. Cubikfuss) wiegt also 1429·8 g. Diese Gewichte beziehen sich auf die Breite von Paris. In Berlin wiegt 1 Liter Luft 1·29363 g, 1 Liter Sauerstoffgas 1·43028 g.

Das Gas ist weder durch Kälte noch Druck zu Flüssigkeit verdichtet worden. Es blieb, nach Versuchen von Faraday, noch gasförmig unter einem Drucke von 58 Atmosphären, bei gleichzeitiger Erkältung auf — 95° C. Andrews [2]) verdichtete das Gas durch Druck und Kälte auf $^1/_{544}$ seines Volumen, ohne dass Verflüssigung erfolgte; die Verdichtung war bis zu etwa $^1/_{300}$ dem Drucke proportional, bei stärkerem Drucke fand nur noch geringe Verdichtung statt. Natterer [3]) fand, dass das Gas auch unter einem Druck von 1354 Atmosphären sich nicht verflüssigt.

Von Wasser wird das Gas in kleiner Menge aufgenommen, 100 Vol. Wasser absorbiren bei 0° C. 4·1 Vol., bei 5° C. 3·6 Vol., bei 10° C. 3·25 Vol., bei 15° C. 2·99 Vol., bei 20° C. 2·84 Vol. des Gases [4]). 100 g Wasser nehmen daher bei 0° C. nur 0·00571 g des Gases auf. Im Allgemeinen absorbirt ein Maass Wasser bei t^0 0·04115 — 0·0010899 t + 0·000022563 t^2 Maass Sauerstoff. Bei Weingeist ist die Absorption zwischen 0 und 24° von der Temperatur unabhängig, ein Maass desselben absorbirt 0·28397 Maass Sauerstoff [5]). Auch einige geschmolzene Metalle wie Silber und Platin [6]) absorbiren Sauerstoff. So absorbirt geschmolzenes

[1]) J. pr. Chem. **24**, 74.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **123**, 270 und **124**, 360.
[3]) Wien. akad. Ber. **12**, 199.
[4]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. **93**, 24.
[5]) Carius, Ann. Chem. Pharm. **94**, 134.
[6]) H. Sainte Claire Deville, Compt. rend. **70**, 256 und 287.

Silber etwa sein 10faches Volum Sauerstoff, welches es beim Erkalten unter eigenthümlichem Geräusch (Spratzen) wieder entlässt. Die specif. Wärme des Sauerstoffs (bei constantem Druck) ist 0·2182, wenn die specif. Wärme des gleichen Gewichts Wasser = 1·000; sie ist = 0·2412, wenn die specif. Wärme des gleichen Volums Luft = 0·2377.

Im Sauerstoffgase gehen Verbrennungen mit weit stärkerem Glanze vor sich, als unter gewöhnlichen Umständen, d. h. als in atmosphärischer Luft. Steckt man ein Stück Wachsstock auf einen Draht, der unten hakenförmig gebogen ist und senkt man den Draht mit dem angezündeten Wachsstocke in einen mit Sauerstoffgas gefüllten Cylinder, so wird die Flamme weit lebhafter und leuchtender. Bläst man die Flamme aus und senkt man den Wachsstock, während der Docht noch glimmt, in das Gas, so entzündet er sich sogleich wieder, und dieser Versuch kann in demselben Gase mehrmals angestellt werden. — Dass ein glimmender Holzspahn in dem Gase in Flamme ausbricht, ist schon oben gezeigt; auch glimmender Zündschwamm brennt darin mit Flamme. — Steckt man einen kleinen Kegel von Holzkohle auf den Draht, macht man die Spitze des Kegels in der Spirituslampe glühend und senkt man dann den Draht in das Gas, so verglimmt die Kohle sehr lebhaft und unter Funkensprühen.

Schwefel, welcher bekanntlich in der Luft mit hellblauer Flamme verbrennt, verbrennt in Sauerstoffgas mit röthlicher Flamme und weit lebhafter. Man bringt für diesen Versuch ein kleines Stück Schwefel in ein rundes eisernes Löffelchen, das an einem Eisendrahte befestigt oder aus einem starken Draht am unteren Ende desselben geschmiedet ist, erhitzt den Schwefel im Löffelchen über der Spirituslampe, bis er lebhaft brennt, und senkt ihn dann in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche aus weissem Glase von beliebiger Form, aber hinreichend weiter Mündung (Fig. 11).

Wird Phosphor anstatt des Schwefels in das Löffelchen gebracht, und angezündet in das Gas gesenkt, so verbrennt derselbe mit blendend weissem Lichte, dessen Glanz das Auge namentlich dann kaum zu ertragen vermag, wenn der Phosphor in dem Löffelchen zu sieden anfängt. Zur Ausführung dieses höchst glänzenden Versuchs befindet sich das Sauerstoffgas am besten in einer geräumigen (etwa 5 Liter fassenden) bauchigen, weissen Flasche, Fig. 12. Nimmt man das Phosphorstück nicht zu gross (ein Stück, das etwa die Grösse von zwei Erbsen hat, ist passend) und reicht das Löffelchen bis fast auf den Boden der Flasche hinab, so bleibt diese unversehrt, im anderen Falle zerspringt sie, weil dann die Glaswand von der Phosphorflamme getroffen wird.

Fig. 11.



Fig. 12.



Eine glühend gemachte Uhrfeder (Stahl) hört in atmosphärischer Luft sogleich auf zu glühen, brennt aber in Sauerstoffgas mit lebhaftem Funken-

sprühen. Man windet für diesen Versuch eine ausgeglühte dünne Uhrfeder auf einen Glasstab, um derselben die Gestalt einer Spirale zu geben,

Fig. 14.

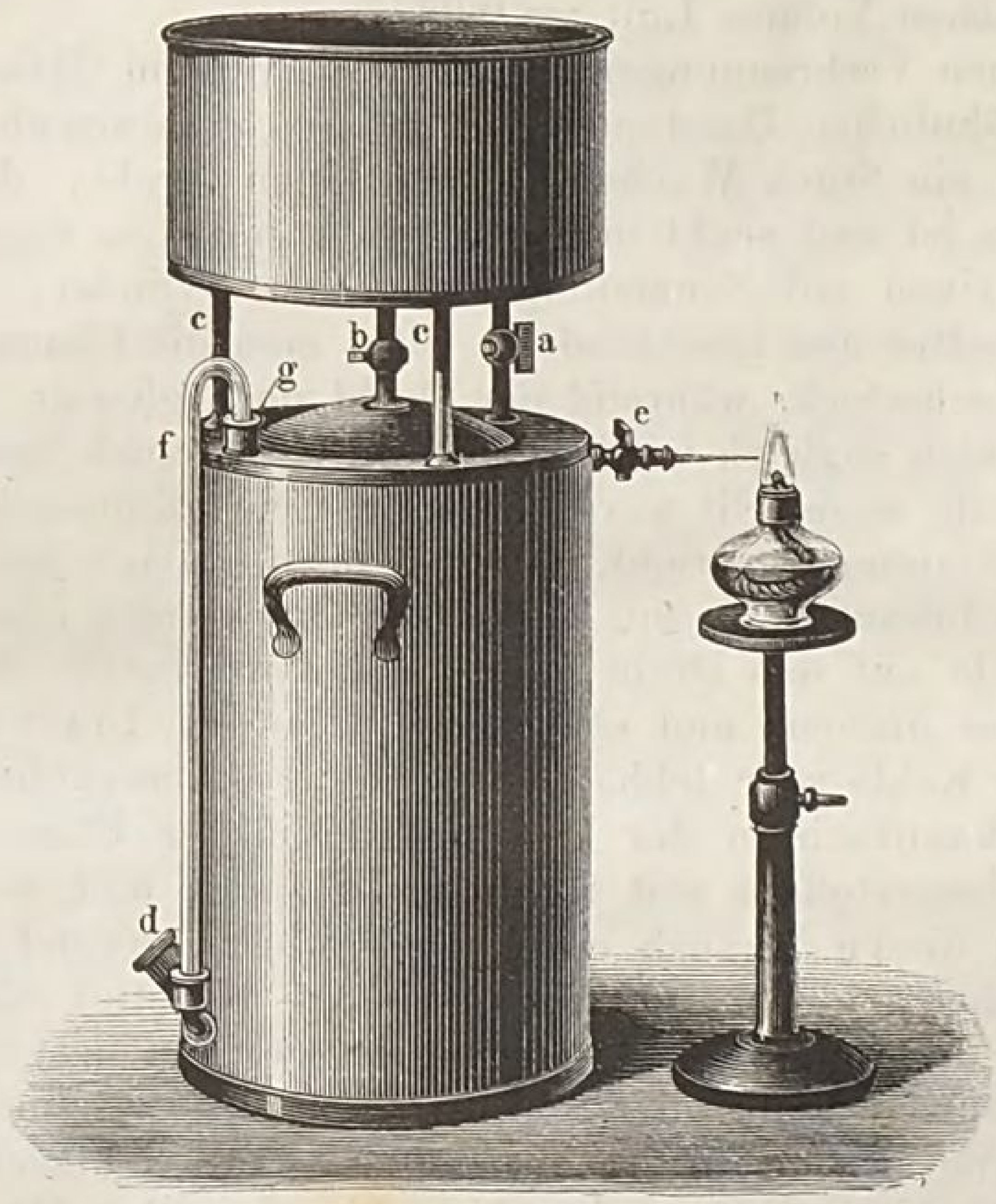


Fig. 13.



schneidet das untere Ende derselben mit einer Scheere vielfach ein, klemmt zwischen die feinen Streifen etwas Zündschwamm und steckt den oberen Theil der Feder in einen Kork, so dass die Spirale senkrecht herabhängt. Dann zündet man den Zündschwamm an und senkt die Spirale sogleich in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche. Die Verbrennung wird von dem Schwamme auf den Stahl übertragen, dieser verbrennt, wie gesagt, unter Funkensprühen (Fig. 13). Von Zeit zu Zeit schmelzen glühende Kugeln ab, die ins Glas einschmelzen und einige Zeit unter dem Wasser glühend bleiben, wenn der Boden der Flasche damit bedeckt ist. Auch mit Clavierdraht kann der Versuch angestellt werden.

Noch weit glänzender lässt sich die Verbrennung der Uhrfeder mit Hülfe des Gasbehälters bewerkstelligen. Vor *e*, Fig. 14, woran ein spitzes Ansatzrohr geschraubt ist, wird auf ein Stativ eine einfache Spirituslampe gestellt; öffnet man dann den Hahn *e* (auch der Hahn *a* muss geöffnet sein), so strömt Sauerstoffgas in die Flamme, und hält man nun eine Uhrfeder in die Stichflamme, so zeigt sich die prächtigste Verbrennung des Stahls unter dem lebhaftesten Funkensprühen, die selbst fortdauert, wenn man die Lampe entfernt und den Gasstrom auf die glühende Kugel leitet, die sich am Ende der Feder gebildet hat. Auch hier fallen die geschmolzenen Kugeln von Zeit zu Zeit ab.

Alle diese Versuche führen zu den Fragen: Was ist Verbrennung? Was geht bei der Verbrennung vor? V e r b r e n n u n g in S a u e r s t o f f g a s o d e r in a t m o s p h ä r i s c h e r L u f t — welche, wie früher erwähnt, Sauerstoffgas enthält — i s t d e r v o n F e u e r e r s c h e i n u n g b e g l e i t e t e P r o c e s s d e r c h e m i s c h e n V e r e i n i g u n g d e s S a u e r s t o f f s m i t d e n v e r b r e n n e n d e n K ö r p e r n. Bei dem Verbrennen von Kohle, von Schwefel, von

Phosphor, von Eisen (Stahl) entstehen Verbindungen des Kohlenstoffs, des Schwefels, des Phosphors, des Eisens mit Sauerstoff.

Der Sauerstoff kann sich mit allen anderen Elementen chemisch verbinden, nur mit Fluor ist bis jetzt noch keine Verbindung dargestellt worden. Man nennt den Process der chemischen Vereinigung des Sauerstoffs mit anderen Elementen: Oxydation (von Oxygenium), und man sagt von einem Elemente, wenn es sich mit Sauerstoff verbindet, es werde oxydirt oder es oxydirt sich.

Jeder Process der directen chemischen Vereinigung von Körpern — Elementen oder Verbindungen — ist von Wärmeentwickelung begleitet, es wird also auch bei der chemischen Vereinigung des Sauerstoffs mit anderen Elementen, bei der Oxydation, Wärme frei. Erfolgt die Vereinigung eines Elements mit Sauerstoff langsam, verbinden sich in einer gewissen Zeit nur geringe Mengen der beiden Körper, so ist dabei keine Temperaturerhöhung wahrzunehmen, weil die geringe Menge von Wärme, welche unter diesen Umständen in einer gewissen Zeit frei wird, von der Umgebung mehr oder weniger vollständig abgeleitet wird. Das Rosten des Eisens, das Anlaufen des Bleies besteht in einer solchen, ohne wahrnehmbare Wärmeentwickelung vor sich gehenden Oxydation der Metalle. Erfolgt aber die chemische Vereinigung eines Elements mit Sauerstoff sehr rasch, verbinden sich in einer gewissen Zeit beträchtliche Mengen der beiden Körper, so kann die beträchtliche Menge der freiwerdenden Wärme eine so bedeutende Temperaturerhöhung herbeiführen, dass dadurch das sich oxydirende Element und das Product der Oxydation, die entstehende Verbindung des Elements mit Sauerstoff, glühend, leuchtend werden, denn alle Körper leuchten, strahlen Licht aus, wenn man sie hinreichend stark erhitzt. Bringt man z. B. Eisen oder Blei in dem sehr fein zertheilten Zustande, wie man diese Metalle auf chemischen Wege erhalten kann, in Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft, so erfolgt die Oxydation so vieler Theilchen des Metalls auf einmal, dass das Metall und das entstehende Oxyd erglühen. In dem Falle nun, wo ein Element unter Lichtentwickelung sich mit dem Sauerstoff verbindet, sagt man, es verbrennt oder es wird verbrannt, und statt Oxydation sagt man dann Verbrennung. Schwefel, Phosphor, Eisen verbrennen in Sauerstoffgas.

Oxydationen und durch Sauerstoff veranlasste Verbrennungen beschränken sich aber keineswegs auf die Elemente: auch Verbindungen, welche oxydirbare und brennbare Elemente enthalten, können oxydirt und verbrannt werden. Man redet deshalb von oxydirbaren und brennbaren Körpern überhaupt, nicht allein von oxydirbaren und brennbaren Elementen. Holz, Steinkohlen, Oel kennt Jedermann als brennbare Körper; sie sind brennbar, weil sie die brennbaren Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Bei der Verbrennung von Verbindungen brennbarer Elemente entstehen dieselben Verbrennungsproducte, welche sich bei dem Verbrennen der unverbundenen, der freien Elemente bilden.

Es wäre irrig zu glauben, dass Verbrennungserscheinungen, also Wärme- und Lichtentwickelung, sich nur bei der chemischen Vereinigung des Sauerstoffs mit anderen Elementen, freien oder verbundenen, zeigen können, dass Verbrennungserscheinungen überall nur beim Vorhandensein von Sauerstoff eintreten können. Wie oben und in der Einleitung gesagt, ist jeder Process der directen Vereinigung zweier Körper von Wärme-

entwickelung begleitet, es zeigt sich daher auch bei der directen Vereinigung anderer Körper Feuererscheinung, wenn die Umstände dazu günstig sind, wenn nämlich die Vereinigung so rasch und energisch erfolgt, dass die freiwerdende Wärme bis zur Glühhitze sich steigert. Ein Gemenge von Eisenfeilspähnen und Schwefelpulver erglüht heftig, wenn man den Process der chemischen Vereinigung der beiden Elemente durch mässiges Erwärmen einleitet; hier wird also das Eisen nicht durch Sauerstoff, sondern durch Schwefel verbrannt. Das gasförmige Element Chlor vereinigt sich oft mit anderen Elementen unter Verbrennungserscheinungen. Die Verbrennungen, welche wir täglich zu beobachten Gelegenheit haben, sind aber stets solche, welche durch den Sauerstoff der Luft veranlasst werden; deshalb ist der Ausspruch vollkommen richtig, die gewöhnlich beobachteten Verbrennungen sind Processe der Vereinigung brennbarer Körper mit Sauerstoff.

Wenn man Schwefel, Phosphor u. s. w. dem Sauerstoff gegenüber brennbare Körper nennt und sagt, dass sie durch Sauerstoff verbrannt werden, so denkt man sich wohl den Sauerstoff bei der Verbrennung als den eigentlich thätigen, den activen Körper, den brennbaren Körper als den passiven. Es sind dies aber nur übliche Redensarten, man könnte eben so gut sagen, Sauerstoff wird durch Schwefel, Phosphor u. s. w. verbrannt. Die Feuererscheinung ist das Resultat des starken wechselseitigen Vereinigungsstrebens.

Ehe wir die Oxydationen und Verbrennungen näher ins Auge fassen, wird es zweckmässig sein, die Eintheilung und Benennung der Sauerstoffverbindungen näher zu besprechen.

Der Sauerstoff ist das ausgezeichnetste Element der von Berzelius sogenannten Gruppe der Amphigene, der Elemente, deren Verbindungen mit den übrigen Elementen in säurebildende Oxyde (Säureanhydride, wasserfreie Säuren), basische Oxyde oder Basen und indifferente Oxyde getheilt werden. Die Säureanhydride bilden mit Wasser die Sauerstoffsäuren. Letztere und die basischen Oxyde sind Gegensätze zu einander, sie charakterisiren sich gegenseitig durch die Fähigkeit, mit einander Verbindungen einzugehen, welche man Sauerstoffsalze nennt.

Die Menge von Sauerstoff, welche sich mit einem Element überhaupt zu verbinden vermag, scheint abhängig zu sein von dem Atomgewicht des letzteren, und zwar wächst dieselbe von einem Atom Sauerstoff an mit steigendem Atomgewicht eines Elements so lange, bis ein Atom eines Elements höchstens vier Atome Sauerstoff aufgenommen, dann sinkt sie wieder auf ein Atom herab. So haben wir z. B.:

Na_2O Na = 23	Mg_2O_2 Mg = 24	Al_2O_3 Al = 27·4	Si_2O_4 Si = 28	P_2O_5 P = 31	S_2O_6 S = 32	Cl_2O_7 Cl = 35·5	—
K_2O K = 39·1	Ca_2O_2 Ca = 40	—	Ti_2O_4 Ti = 50	V_2O_5 V = 51·3	Cr_2O_6 Cr = 52·4	Mn_2O_7 Mn = 55	—
Rb_2O Rb = 85·4	Sr_2O_2 Sr = 87·5	—	Zr_2O_4 Zr = 89·6	Nb_2O_5 Nb = 94	Mo_2O_6 Mo = 95·8	—	Ru_2O_8 Ru = 104·4.

Es ist hierbei der Sauerstoff immer auf die nämliche Anzahl von Atomen der betreffenden Elemente bezogen.

Sehr häufig bildet ein Element mit Sauerstoff mehrere Oxyde, sowohl bei den Metalloiden als auch bei den Metallen. Bei den Säureanhydriden

bezeichnet man diese Verbindungen, indem man die Anzahl der Sauerstoffatome in den Namen ausdrückt, z. B.:

P_2O_3 Phosphortrioxyd
P_2O_5 Phosphorpentoxyd
N_2O_3 Stickstofftrioxyd
N_2O_5 Stickstoffpentoxyd.

Oder man hängt an den Namen der zugehörigen Säure das Wort Anhydrid:

P_2O_3 Phosphorigsäureanhydrid
P_2O_5 Phosphorsäureanhydrid
N_2O_3 Salpetrigsäureanhydrid
N_2O_5 Salpetersäureanhydrid.

Diese Oxyde gehen, indem sie die Elemente des Wassers aufnehmen, in Säuren über:

$P_2O_3 + 3H_2O = 2PO_3H_3$
phosphorige Säure
$P_2O_5 + 3H_2O = 2PO_4H_3$
Phosphorsäure
$N_2O_3 + H_2O = 2NO_2H$
salpetrige Säure
$N_2O_5 + H_2O = 2NO_3H$
Salpetersäure.

Sauerstoffsäuren bilden fast alle nichtmetallische Elemente: die Säuren des Fluors, welche vielleicht existiren können, sind jedoch noch nicht erhalten worden. Häufig sind die den Säuren entsprechenden Anhydride nicht bekannt. So gibt es z. B. vom Schwefel, acht Sauerstoffsäuren, aber nur von zweien dieser Säuren sind die Anhydride existenzfähig.

Bildet ein Element nur eine Sauerstoffsäure, so wird der Name für die Säure gebildet, indem man das Wort Säure dem Namen des Elements hinzufügt, z. B. Borsäure, Kieselsäure, Eisensäure. Hiervon wird nur abgewichen, wenn die Säure ihrer Constitution nach der Säure eines anderen Elements gleicht, deren Name auf eine andere Weise gebildet werden musste, sie enthält dann den entsprechenden Namen, da es als Grundsatz festzuhalten ist, analoge Verbindungen analog zu benennen.

Für die Benennung verschiedener Säuren, welche der Sauerstoff mit einem Element bildet, lässt sich das folgende Schema geben:

Ueber säure
. säure
Unter säure
. ige Säure
Unter ige Säure.

In diesem Schema ist der Name des Elements an die Stelle der Punkte zu setzen. Die Säuren, welche das Chlor mit Sauerstoff bildet, sind z. B. folgende:

Ueberchlorsäure ClO_4H (-anhydrid Cl_2O_7)
Chlorsäure ClO_3H (-anhydrid Cl_2O_5)
Unterchlorsäure — (-anhydrid Cl_2O_4) *)
Chlorige Säure ClO_2H (-anhydrid Cl_2O_3)
Unterchlorige Säure $ClOH$ (-anhydrid Cl_2O).

*) Streng genommen ist hier der Ausdruck Säure nicht richtig, da diese Verbindung mit Basen keine selbständigen Salze bildet. Die Moleculargrösse ist ClO_2.

Das Schema reicht, wie man sieht, für fünf Säuren ein und desselben Elements aus; sind noch mehr Säuren eines Elements bekannt, so muss es erweitert werden oder es muss eine andere Benennungsweise an die Stelle treten, wie da, wo es nöthig ist, erläutert werden wird.

Es ist wohl überflüssig zu bemerken, dass ein Element, wenn es mit Sauerstoff mehr als eine Säure bildet, nicht immer die ganze, dem Schema entsprechende Reihe von Säuren bildet. Bei der Benennung leitet dann der angeführte Grundsatz: analoge Verbindungen erhalten analoge Namen. So sind bekannt

vom Phosphor:		vom Arsen:	
Phosphorsäure	PO_4H_3	Arsensäure	AsO_4H_3
-anhydrid	P_2O_5	-anhydrid	As_2O_5
Phosphorige Säure	PO_3H_3	Arsenige Säure	AsO_3H_3 *)
-anhydrid	P_2O_3	-anhydrid	As_2O_3
Unterphosphorige Säure . .	PO_2H_3		
(-anhydrid	P_2O_2) *)		

vom Antimon:

Antimonsäure	SbO_4H_3
-anhydrid	Sb_2O_5
Antimonige Säure	SbO_2H
-anhydrid	Sb_2O_3.

Die Säuren pflegt man wohl auch im Gegensatz zu den Säureanhydriden Säurehydrate zu nennen, da die Elemente des Wassers in ihnen enthalten. Häufig vereinigt sich ein Molecül Säureanhydrid mit verschiedenen Molecülen Wasser, so dass eine ganze Reihe von Säurehydraten entsteht. Vom Schwefelsäureanhydrid giebt es z. B. vier Hydrate:

$$2SO_3 + H_2O = S_2O_7H_4 \text{ (Pyroschwefelsäure)}$$
$$SO_3 + H_2O = SO_4H_2 \text{ (gewöhnliche Schwefelsäure)}$$
$$SO_3 + 2H_2O = SO_5H_4$$
$$SO_3 + 3H_2O = SO_6H_3,$$

vom Phosphorsäureanhydrid drei:

$$P_2O_5 + H_2O = 2PO_3H \text{ Metaphosphorsäure}$$
$$P_2O_5 + 2H_2O = P_2O_7H_4 \text{ Pyrophosphorsäure}$$
$$P_2O_5 + 3H_2O = 2PO_4H_3 \text{ Orthophosphorsäure.}$$

Die Constitution dieser verschiedenen Hydrate ergiebt sich aus der Valenz des Sauerstoffs. Der Sauerstoff ist, wie schon in der Einleitung angegeben, ein zweiwerthiges Element, d. h. ein Atom desselben vermag sich mit zwei Atomen eines einwerthigen Elements, z. B. mit zwei Atomen Wasserstoff, zu verbinden. Das Wasser, OH_2, ist also eine gesättigte Verbindung. Verbindet sich aber mit einem Atom Sauerstoff nur ein Atom Wasserstoff, so ist die so entstehende Atomgruppe — OH einwerthig, am Sauerstoff ist gleichsam noch ein Platz frei. Diese Gruppe — OH ist für die Kenntniss der Constitution der chemischen Verbindungen von grosser Wichtigkeit, sie wird Hydroxyl genannt. Man hat also wohl zu beachten, dass diese Atomgruppe nicht im freien Zustande existirt, sondern immer in Verbindung mit anderen Atomgruppen oder Elementen. Da diese Atomgruppe einwerthig ist, der Sauerstoff aber zweiwerthig, so vermögen für ein Atom Sauerstoff zwei Hydroxylgruppen $(-OH)_2$ einzutreten. Alle Säurehydrate entstehen nun in der Weise, dass die Sauerstoffatome der An-

*) Diese Verbindung ist nur hypothetisch.

hydride nach und nach durch Hydroxyl ersetzt werden. Bei dem Schwefelsäureanhydrid, SO_3, sind demnach drei Hydrate möglich:

$SO_2(OH)_2$ Dihydroxylschwefelsäure
$SO(OH)_4$ Tetrahydroxylschwefelsäure
$S(OH)_6$ Perhydroxylschwefelsäure.

Die so gebildeten Namen, die zugleich die Constitution des Hydrates ausdrücken, nennt man rationelle Namen. Perhydroxylsäuren sind solche, in denen sämmtlicher Sauerstoff durch Hydroxyl ersetzt ist. Die Pyroschwefelsäure, $S_2O_7H_4$, leitet sich von einem verdoppelten Anhydrid, S_2O_6, ab und ist dessen Dihydroxylsäure: $S_2O_5(OH)_2$.

Bei dem Phosphorpentoxyd, P_2O_5, sind fünf Hydrate möglich, da dasselbe fünf Sauerstoffatome enthält. Drei Hydrate sind aber nur bekannt:

$P_2O_4(OH)_2 = 2PO_2(OH)$ Metaphosphorsäure
Monhydroxylphosphorsäure
$P_2O_3(OH)_4$ Pyrophosphorsäure
Dihydroxylphosphorsäure
$P_2O_2(OH)_6 = 2PO(OH)_3$ Orthophosphorsäure
Trihydroxylphosphorsäure
($P_2O(OH)_8$ Tetrahydroxylphosphorsäure)
($P_2(OH)_{10}$ Perhydroxylphosphorsäure).

Von dem Ueberchlorsäureanhydrid, Cl_2O_7, wären gar sieben Hydrate möglich, nur drei derselben sind bekannt:

$$Cl_2O_6(OH)_2 = 2ClO_3(OH)$$
$$Cl_2O_5(OH)_4$$
$$Cl_2O_4(OH)_6 = 2ClO_2(OH)_3.$$

Die in den Säuren enthaltene Atomgruppe, welche mit dem Hydroxyl verbunden ist, nennt man Säurerest oder Radical. SO_2 ist also z. B. das Radical der gewöhnlichen Schwefelsäure, PO das der gewöhnlichen Phosphorsäure.

Man pflegt sich im gewöhnlichen Leben unter Säuren stets sauer schmeckende Flüssigkeiten zu denken; es gibt aber sehr viele starre Säuren und es gibt auch gasförmige Säuren, und nicht alle Säuren schmecken sauer. Nur die in Wasser löslichen Säuren haben sauren Geschmack; die in der Flüssigkeit des Mundes unlöslichen Säuren schmecken nicht im mindesten sauer. Man muss beim Eintritt in unsere Wissenschaft manche Ansichten über die Natur der Dinge aufgeben, die im gewöhnlichen Leben Geltung haben. Die Kieselsäure (SiO_3H_2) ist ein weisses amorphes Pulver und hat, da sie unlöslich, keinen Geschmack. Auch nur die löslichen Säuren können selbstverständlich den blauen Lackmusfarbstoff in Roth umwandeln.

Einige Sauerstoffsäuren muss man sogleich beim Eintreten in die Chemie kennen lernen, da sie bei chemischen Versuchen häufig gebraucht werden; es sind dies namentlich die Schwefelsäure und die Salpetersäure. Die Schwefelsäure ist in den höchst ätzenden sauren Flüssigkeiten enthalten, welche die Namen englische Schwefelsäure und Vitriolöl führen, die Salpetersäure in dem Scheidewasser des Handels.

Zu entschiedenen Basen verbindet sich der Sauerstoff nur mit den Metallen und er gibt mit einem Metalle oft mehrere, indess selten mehr als zwei Basen.

Sind zwei Verbindungen eines Metalles mit Sauerstoff bekannt, welche den Charakter von Basen haben, so erhält die sauerstoffreichere Base den Namen Oxyd, die sauerstoffärmere den Namen Oxydul. Z. B.:

Quecksilberoxyd . .	$Hg\,O$	Eisenoxyd	Fe_2O_3	Zinnoxyd	$Sn\,O_2$
Quecksilberoxydul .	Hg_2O	Eisenoxydul . . .	$Fe\,O$	Zinnoxydul	$Sn\,O$.

Gibt es nur eine Base eines Metalles, so erhält sie den Namen Oxyd, wenn nicht die Analogie mit einem Oxydul den Namen Oxydul fordert, denn auch hier erhalten die analogen Basen analoge Namen. Die Oxyde, welche auf 2 Atom Metall 3 Atom Sauerstoff enthalten, werden auch Sesquioxyde genannt, z. B.:

Aluminiumsesquioxyd	Al_2O_3
Eisensesquioxyd	Fe_2O_3
Nickelsesquioxyd	Ni_2O_3
Cobaltsesquioxyd	Co_2O_3

In neuerer Zeit benutzt man auch vielfach eine andere Nomenclatur. Man hängt danach an den entsprechend gekürzten lateinischen Namen des Metalls bei der niedrigeren Oxydationsstufe den Buchstaben *o*, bei der höheren den Buchstaben *i*. Die oben genannten Oxyde würden danach heissen:

Mercurioxyd . . .	$Hg\,O$	Ferrioxyd	Fe_2O_3	Stannioxyd	$Sn\,O_2$
Mercurooxyd . . .	Hg_2O	Ferrooxyd	$Fe\,O$	Stannooxyd	$Sn\,O$.

Die nach den Formeln RO und R_2O zusammengesetzten Basen sind die stärksten Basen, zeigen die basischen Eigenschaften in höherem Grade als die nach den Formeln R_2O_3 — RO_2 und RO_3 zusammengesetzten Basen.

Manche Basen sind löslich in Wasser, aber die Mehrzahl derselben ist unlöslich. Wie die Säureanhydride verbinden sie sich mit Wasser zu Hydraten, entweder direct oder wenn sie bei Gegenwart von Wasser abgeschieden werden. Calciumoxyd, Aetzkalk vereinigt sich z. B. sehr begierig und unter starker Erhitzung mit Wasser, indem sogenannter gelöschter Kalk entsteht:

$$Ca\,O + H_2O = Ca\,O_2H_2.$$

Aluminiumsesquioxyd (Thonerde) nimmt dagegen mit Wasser zusammengebracht dies nicht auf. Das Hydrat entsteht aber, wenn ein Thonerdesalz in wässeriger Lösung durch eine starke Base, z. B. Kalihydrat, gefällt wird:

$$Al\,Cl_3 + 3\,K\,O\,H = Al\,O_3H_3 + 3\,K\,Cl.$$

Die Constitution dieser Hydrate ist dieselbe, wie die der Säurehydrate: sie entstehen, indem der Sauerstoff der Base durch Hydroxyl (OH) ersetzt wird. Man nennt sie deshalb statt Hydrate auch Hydroxyde, und unterscheidet dann wie bei Oxyd und Oxydul zwischen Hydroxyd und Hydroxydul. Aetzkalk und Wasser bilden also Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$, aus Chloraluminium fällt durch starke Basen Aluminiumhydroxyd, $Al(OH)_3$. Auch hier sind so viel Hydroxyde möglich, als das Oxyd Sauerstoffatome enthält. Die Thonerde, Al_2O_3, bildet danach drei Hydroxyde, welche alle drei bekannt sind:

$$Al_2O_3 + H_2O = Al_2O_2(OH)_2 = 2\,AlO.OH \quad \text{Diaspor}$$
$$Al_2O_3 + 2\,H_2O = Al_2O\,(OH)_4 \quad \text{Bauxit}$$
$$Al_2O_3 + 3\,H_2O = Al_2\,(OH)_6 = 2\,Al(OH)_3 \quad \text{Hydrargillit}$$
(gewöhnliches Hydrat).

Vom Eisensesquioxyd, Fe_2O_3, sind ebenfalls sämmtliche drei Hydroxyde bekannt:

$$Fe_2O_3 + H_2O = Fe_2O_2(OH)_2 = 2\,FeO.OH \quad \text{(Göthit)}$$
$$Fe_2O_3 + 2\,H_2O = Fe_2O\,(OH)_4 \quad \text{(Gelbeisenstein)}$$
$$Fe_2O_3 + 3\,H_2O = Fe_2\,(OH)_6 = 2\,Fe(OH)_3 \quad \text{frisch gefälltes Oxyd.}$$

Ebenso wie nur die löslichen Säuren sauren Geschmack haben und Lackmuspapier röthen, können begreiflich nur die löslichen Basen den alkalischen oder laugenartigen Geschmack zeigen und die Fähigkeit haben, den gerötheten Lackmusfarbstoff wieder blau zu färben.

Wie das Wort Säure weit älter ist als die jetzige Nomenclatur, d. h. lange vor Einführung dieser gebraucht wurde, so ist auch das Wort Base schon vor derselben gebraucht worden. Man nannte Basen oder salzfähige Grundlagen (Basis) diejenigen Körper, welche mit Säuren Salze geben, verband also mit dem Worte denselben Begriff, den wir jetzt damit verbinden. Man hielt die Basen für einfache Stoffe und theilte sie in Alkalien, alkalische Erden, Erden und Metallkalke. Die Metallkalke wurden zuerst als Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff erkannt, und die älteren Namen derselben, z. B. Zinnkalk, Bleikalk, wurden durch die Namen Zinnoxyd, Bleioxyd ersetzt, so wie man allgemein dann anstatt Metallkalk Metalloxyd sagte. Erst im Jahre 1807 erkannte Davy auch die Alkalien als Oxyde von Metallen, und damit war schon so gut wie erwiesen, was später durch directe Versuche dargethan wurde, dass die alkalischen Erden und Erden ebenfalls Sauerstoffverbindungen von Metallen seien. Die älteren Namen, welche die Alkalien, alkalischen Erden und Erden führten, hatten sich, selbst im gewöhnlichen Leben, so eingebürgert, dass man sie nicht durch andere, der neueren Nomenclatur entsprechende ersetzte, sondern dass man sie, so wie auch die Eintheilung aller Sauerstoffbasen in die genannten vier Gruppen beibehielt. Die folgende Uebersicht zeigt die üblichen Namen der bekanntesten und wichtigsten der Alkalien, alkalischen Erden und Erden nebst deren rationellen Namen und deren Zusammensetzung; man muss sich durchaus damit vertraut machen:

Kali	ist	Kaliumoxyd	K_2O	Alkalien
Natron	„	Natriumoxyd	Na_2O	
Kalk, Kalkerde	„	Calciumoxyd	CaO	alkalische Erden
Baryt, Baryterde	„	Baryumoxyd	BaO	
Magnesia, Talkerde, Bittererde	„	Magnesiumoxyd	MgO	
Thonerde, Alaunerde	„	Aluminiumoxyd	Al_2O_3,	Erde.

Bei den Alkalien versteht man unter Kali und Natron jetzt meistens nicht die Oxyde, sondern Hydroxyde KOH, $NaOH$. Sie sind die Basen, welche den basischen Charakter im höchsten Grade zeigen. Sie lösen sich in Wasser sehr leicht; die Lösungen, welche man Kalilauge und Natronlauge nennt, schmecken laugenhaft und ätzend, daher die Namen Aetzkali

und Aetznatron. — Zu den Alkalien gehören ferner Lithiumhydroxyd, LiOH, Rubidiumhydroxyd, RbOH, und Cäsiumhydroxyd, CsOH. Das Thalliumhydroxydul, TlOH, hat mit den Alkalien grosse Aehnlichkeit, im Allgemeinen gehören jedoch die Thalliumverbindungen nicht zu denen der Alkalimetalle.

Die alkalischen Erden Baryt und Kalk resp. deren Hydroxyde sind ebenfalls starke Basen. Der Baryt ist ziemlich leicht löslich in Wasser, der Kalk schwer löslich. Die Lösungen, welche Barytwasser und Kalkwasser genannt werden, reagiren alkalisch. Die Magnesia ist fast ganz unlöslich. Dem Baryt gleicht die seltenere alkalische Erde Strontian, SrO.

Die Thonerde ist eine sehr schwache Base; sie löst sich gar nicht in Wasser, kann daher auch nicht alkalisch reagiren. Zu den Erden gehören auch Beryllerde, Zirconerde, Yttererde und einige andere Oxyde.

Die basischen Oxyde, welche zu keiner der vorstehenden drei Classen gezählt werden, welche man nur Metalloxyde, auch wohl Erzmetalloxyde nennt, sind unlöslich in Wasser, ausgenommen das Thalliumoxydul resp. -hydroxydul, die, wie schon gesagt, den Alkalien ähnlich sind. Auch das Silberoxyd ist, wenn auch nur sehr wenig, in Wasser etwas löslich.

Die Alkalien, alklischen Erden und Erden sind sämmtlich farblos; die Erzmetalloxyde sind bald farblos, bald gefärbt.

Ein Metall, dessen basisches Oxyd den Alkalien zugezählt wird, nennt man ein Alkalimetall; ein Metall, dessen basisches Oxyd zu den alkalischen Erden gehört, heisst ein Erdalkalimetall und so unterscheidet man ferner: Erdmetalle und Erzmetalle.

Indifferente Verbindungen, d. h. Verbindungen, welche nicht entschieden den Charakter von Säuren oder Basen haben, bildet der Sauerstoff sowohl mit Metallen als auch mit Nichtmetallen. Die indifferenten Sauerstoffverbindungen der Metalle sind zweierlei Art, sie enthalten nämlich entweder weniger Sauerstoff als die basischen Oxyde desselben Metalles und dann heissen sie Suboxyde (Hypoxyde, Unteroxyde), oder sie enthalten mehr Sauerstoff als die basischen Oxyde und dann werden sie Superoxyde (Hyperoxyde, Ueberoxyde) genannt; z. B.:

Bleisuboxyd . . .	Pb_2O . . .	100 Blei	3·85 Sauerstoff
Bleioxyd	$Pb\ O$. . .	100 „	7·7 „
Bleisuperoxyd . .	$Pb\ O_2$. . .	100 „	15·4 „

Kann ein Metall mit Sauerstoff mehrere Suboxyde und Superoxyde geben, so unterscheidet man Suboxydul, Suboxyd, Superoxydul, Superoxyd.

Die indifferenten Sauerstoffverbindungen der Nichtmetalle werden meistens Oxyde und Oxydule genannt, also wie die basischen Sauerstoffverbindungen der Metalle benannt. Der Name des nichtmetallischen Elements lässt hier den Gedanken an eine basische Natur dieser Verbindungen nicht aufkommen, da, wie oben gesagt, der Sauerstoff mit keinem einzigen der nichtmetallischen Elemente eine entschiedene Base bildet. Kohlenstoffoxyd, Stickstoffoxydul sind solche indifferente Verbindungen. Auch das Wasserstoffoxyd, das Wasser wird als indifferente Verbindung betrachtet. Die zweite Oxydationsstufe des Wasserstoffs, ebenfalls indifferent, hat den Namen Wasserstoffsuperoxyd erhalten, weil sie in mehreren Eigenschaften den Superoxyden der Metalle gleicht.

Ich will nochmals hervorheben, dass man das Wort indifferent nicht zu streng nehmen darf; wir nennen indifferente Sauerstoffverbindungen solche Verbindungen des Sauerstoffs mit anderen Elementen, welche nicht entschiedene Basen und Säuren sind. Dies schliesst nicht aus, dass sie Verbindungen eingehen, aber diese Verbindungen zeigen nicht bestimmt die Eigenschaft von Salzen.

Auch die Worte Säure und Base darf man nicht so nehmen, als ob sie Verbindungen bezeichneten, die unabänderlich einen bestimmten chemischen Charakter hätten. Wie es meistens bei zwei Reihen von Körpern entgegengesetzten Charakters der Fall ist, gibt es auch hier vermittelnde Uebergänge, d. h. Körper, welche sowohl die Eigenschaften der einen wie der andern Reihe zeigen, je nachdem sie mit dieser oder jener Verbindung zusammenkommen. Die Thonerde erscheint z. B. den Säuren gegenüber als Base, den stärkeren Basen gegenüber tritt sie als Säure auf; es gibt daher Verbindungen der Thonerde mit Säuren, wie Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$, und Verbindungen der Thonerde mit Basen, z. B. Kaliumaluminat, AlO_3K_3.

Manche Elemente bilden mit Sauerstoff nur eine Classe von Verbindungen, die meisten Elemente aber bilden mehrere, nicht selten alle drei Classen, nämlich Säuren, Basen und indifferente Verbindungen. Sehr gut zeigt dies die Oxydationsreihe des Metalls Mangan. Sie ist:

Uebermangansäure	MnO_4H (Mn_2O_7)	Säuren,
Mangansäure	MnO_4H_2 (MnO_3)	
Mangansuperoxyd	MnO_2	Indifferent,
Manganoxyd	Mn_2O_3	Basen.
Manganoxydul	MnO	

Bei der Einwirkung der Sauerstoffbasen auf die Sauerstoffsäuren entsteht, wie gesagt, die Classe von Salzen, welche man Sauerstoffsalze nennt, die wichtigste Classe der Amphidsalze. Gibt man in ein Becherglas gleiche Theile Salpetersäure und Wasser und setzt man einige Tropfen Lackmustinctur hinzu, so entsteht aus bekanntem Grunde eine rothe Flüssigkeit. Giesst man nun zu derselben nach und nach unter Umrühren eine concentrirte Lösung der Base Kali, so tritt endlich ein Punkt ein, wo die rothe Farbe in Blau übergeht[1]). In der Flüssigkeit ist dann unter beträchtlicher Wärmeentwickelung das aus Kali und Salpetersäure bestehende Sauerstoffsalz entstanden, der Salpeter; die Flüssigkeit ist völlig neutral, wenn man einen Ueberschuss der Base vermieden hat, sie färbt weder Lackmuspapier roth, noch rothes Lackmuspapier blau. Beim Abkühlen der Flüssigkeit, welche meist von ausgeschiedenen Stoffen trübe ist und deshalb filtrirt werden muss, scheidet sich der Salpeter in säulenförmigen Krystallen aus, krystallisirt der Salpeter. Ein sehr schönes Beispiel der Bildung eines Salzes aus einer Säure und Base! Der Process ist leicht verständlich; Kaliumhydroxyd und Salpetersäure geben salpetersaures Kalium (Kaliumnitrat) und Wasser:

$$NO_3H + KOH = NO_3K + OH_2$$

[1]) Man muss das Zugeben von Lackmustinctur während der Operation einigemal wiederholen, weil sich die Flüssigkeit stark erhitzt und in Folge davon der Farbstoff durch die noch freie Salpetersäure zerstört wird.

wenn man will, kann man die Formel, um den gegenseitigen Austausch von Wasserstoff und Metall zu verdeutlichen, auch schreiben:

$$\begin{matrix} H \\ NO_3 \end{matrix} + \begin{matrix} K \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} K \\ NO_3 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}.$$

Schüttet man in das Gemisch aus Salpetersäure und Wasser Quecksilberoxyd, eine in Wasser unlösliche Base, so löst es sich, indem lösliches salpetersaures Quecksilber (Mercurinitrat) entsteht, das beim Verdampfen der Lösung in Krystallen zurückbleibt:

$$HgO + 2\,NO_3H = (NO_3)_2Hg + H_2O$$

oder:

$$\begin{matrix} NO_3H \\ NO_3H \end{matrix} + \begin{matrix} Hg \\ O \end{matrix} = \left.\begin{matrix} NO_3 \\ NO_3 \end{matrix}\right\} Hg + \begin{matrix} H_2 \\ O \end{matrix}.$$

Ein Salz entsteht also aus einer Säure in der Weise, dass der Wasserstoff derselben durch Metall ersetzt wird[1]).

Wer nicht mit der Chemie vertraut ist, denkt sich die Salze stets als krystallisirte, in Wasser lösliche und salzig schmeckende Körper. Man muss beim Eintreten in die Wissenschaft diesen Gedanken aufgeben; eine grosse Anzahl von Sauerstoffsalzen ist in Wasser unlöslich, diese Salze sind erdige, völlig geschmacklose Körper. Nur die Zusammensetzung, die Substitution des Wasserstoffs der Säure durch das Metall der Base, charakterisirt die Sauerstoffsalze, die physikalischen Eigenschaften sind unwesentlich. Bringt man in ein Becherglas, worin sich Wasser befindet, einige Tropfen Schwefelsäure und Lackmustinctur und fügt man dann, nach und nach, eine Lösung der alkalischen Erde Baryt hinzu, so wird die Säure neutralisirt, es entsteht aus Schwefelsäure und Baryt ein Salz, die rothe Farbe der Flüssigkeit wird in Blau umgewandelt. Dabei bleibt aber die Flüssigkeit nicht klar, sondern sie trübt sich, es entsteht ein Niederschlag, indem das gebildete Salz, weil es ganz unlöslich ist, sich pulvrig ausscheidet. In der Ruhe sinkt es als ein weisses Pulver zu Boden, die darüber stehende Flüssigkeit enthält keine Spur davon, sie ist nichts als Wasser, gefärbt durch Lackmusfarbstoff. Weil Baryt und Schwefelsäure eine ganz unlösliche Verbindung mit einander geben, so kann man durch Schwefelsäure den Baryt, durch Baryt die Schwefelsäure aus einer Flüssigkeit fortschaffen, entfernen.

Die bekannte Kreide ist so bestimmt ein Salz wie der Salpeter, denn wie in dieser der Wasserstoff der Salpetersäure durch Metall, so ist in der Kreide der Wasserstoff des (hypothetischen) Kohlensäurehydrats, CO_3H_2, durch Calcium vertreten.

Ueber die Benennung der Sauerstoffsalze braucht dem, was darüber in der Einleitung gesagt ist, kaum noch etwas hinzugefügt zu werden. Man macht aus dem Namen der Säure ein Adjectivum und setzt dies dem Namen des Metalls der Base vor. Die Namen: salpetersaures Kalium, salpetersaures Quecksilber, schwefelsaures Baryum, kohlensaures Calcium sollen ausdrücken, dass der Wasserstoff der Säure durch das entsprechende Metall ersetzt ist[2]). Oder man wendet die aus den romanischen Sprachen abgeleitete Benennungsweise an, sagt z. B. für kohlensaures Kalium: Kaliumcarbonat, entsprechend dem *Carbonate de potasse*

[1]) Vgl. S. 26 und 27.
[2]) Vgl. S. 28.

der Franzosen, dem *Carbonate di potassa* der Italiener, dem *Carbonate of potash* der Engländer. Die Schwefelsäure-Salze heissen dann Sulfate, die Salpetersäure-Salze Nitrate, die Kieselsäure-Salze Silicate. Wie die Namen für die Salze der verschiedenen Säuren ein und desselben Elements gebildet werden, lässt sich an den Salzen einiger Säuren des Chlors und des Schwefels veranschaulichen.

Ueberchlorsäure-Salze .	Hyperchlorate	Schwefelsaure-Salze . .	Sulfate
Chlorsäure-Salze . . .	Chlorate	Unterschwefelsäure-Salze	Hyposulfate
Chlorigsäure-Salze . .	Chlorite	Schwefligsäure-Salze . .	Sulfite
Unterchlorigsäure-Salze	Hypochlorite	Unterschwefligsäure-Salze	Hyposulfite.

Zur Unterscheidung von Oxyd und Oxydulsalz setzt man zu dem Namen des Metalls o oder i (vgl. S. 20), z. B.:

Schwefelsaures Eisenoxydulsalz Ferrosulfat
Schwefelsaures Eisenoxydsalz Ferrisulfat
Salpetersaures Quecksilberoxydulsalz Mercuronitrat
Salpetersaures Quecksilberoxydsalz Mercurinitrat.

Die Zusammensetzung der Salze, das Verhältniss, in welchem Säure und Base auf einander einwirken, ist von der Anzahl vertretbarer Wasserstoffatome der Säuren, und von dem chemischen Werthe des Metalls der Base abhängig.

Man unterscheidet zwischen ein-, zwei-, drei- u. s. w. basischen Säuren. Eine einbasische Säure ist eine solche, in welcher ein Wasserstoffatom, eine zweibasische, in welcher zwei Wasserstoffatome, eine dreibasische, in welcher drei Wasserstoffatome durch ein, resp. zwei oder drei Atome eines einwerthigen Metalles, oder durch ein, resp. zwei oder drei Valenzen des Atoms eines mehrwerthigen Metalles ersetzt werden können. Als Beispiel hierfür haben wir:

einbasische Säure	zweibasische Säure	dreibasische Säure
HNO_3	H_2SO_4	H_3PO_4

Die entsprechenden Salze sind:

$AgNO_3$	Ag_2SO_4	Ag_3PO_4

wobei Ag ein einwerthiges Metall ist.

Da immer der Wasserstoff durch die äquivalente Menge Metall ersetzt werden muss, so ist häufig bei mehrwerthigen Metallen die Formel der Säure zu vervielfachen. Das Blei z. B. ist zweiwerthig (was wir durch $\overset{II}{Pb}$ bezeichnen wollen), d. h. ein Atom Blei tritt an die Stelle von zwei Atomen Wasserstoff. Die Salpetersäure, HNO_3, enthält aber nur ein Atom Wasserstoff, also ist die Formel zur Bildung des Bleisalzes zu verdoppeln ($H_2(NO_3)_2$), so dass Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$ geschrieben werden muss. Dem entsprechend ist bei Bildung des Aluminiumnitrats und Ferrinitrats die Salpetersäure zu verdreifachen, da Al und Fe in diesen Salzen dreiwerthig sind.

$$H_3(NO_3)_3$$

$\overset{III}{Al}(NO_3)_3$	$\overset{III}{Fe}(NO_3)_3$
Aluminiumnitrat	Ferrinitrat.

Aehnlich ist zu verfahren, wenn bei einer zwei- oder dreibasischen Säure die Anzahl der vertretbaren Wasserstoffatome der Säure durch die

Valenz des entsprechenden Metalls nicht ohne Rest zu dividiren ist. Es wird dann das Molecül der Säure und das des Metalloxyds entsprechend multiplicirt. Die Schwefelsäure, SO_4H_2, z. B. ist zweibasisch, das Eisen in den Ferrisalzen dreiwerthig ($\overset{III}{Fe}$), es müssen also in der Schwefelsäure je drei Wasserstoffatome durch ein Eisenatom substituirt werden. Man muss das Molecül Schwefelsäure mit 3 (6 H), das Atom Eisen mit 2 ($\overset{III}{Fe_2}$ = 6 Valenzen) multipliciren:

$$(SO_4)_3H_6 \qquad (SO_4)_3\overset{III}{Fe_2}.$$

Aehnlich ist bei der Formel des phosphorsauren Bleies zu verfahren. Die Phosphorsäure ist dreibasisch (PO_4H_3), das Blei zweiwerthig ($\overset{II}{Pb}$). Sollen also alle Wasserstoffatome der Phosphorsäure substituirt werden, so muss die Formel derselben verdoppelt und es müssen dann die sechs Wasserstoffatome durch 3 Atome Blei ersetzt werden:

$$H_6(PO_4)_2 \qquad \overset{II}{Pb_3}(PO_4)_2.$$

Bei der Bildung der Salze aus Säure und Base tritt natürlich immer die entsprechende Menge von Wasser aus, indem der Sauerstoff der Base sich mit dem Wasserstoff der Säure vereinigt:

$$Ag_2O + 2\,HNO_3 = 2\,AgNO_3 + H_2O;\ Ag_2O + SO_4H_2 = Ag_2SO_4 + H_2O;$$
$$3\,Ag_2O + 2\,H_3PO_4 = 2\,Ag_3PO_4 + 3\,H_2O.$$
$$BaO + 2\,HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + H_2O;\ BaO + SO_4H_2 = BaSO_4 + H_2O;$$
$$3\,BaO + 2\,H_3PO_4 = Ba_3(PO_4)_2 + 3\,H_2O.$$
$$Al_2O_3 + 6\,HNO_3 = Al_2(NO_3)_6 + 3\,H_2O;\ Al_2O_3 + 3\,SO_4H_2 = Al_2(SO_4)_3$$
$$+ 3\,H_2O;\ Al_2O_3 + 2\,H_3PO_4 = 2\,AlPO_4 + 3\,H_2O.$$

Wirken Hydroxyde auf die Säuren, so entsteht die doppelte Menge von Wasser:

$$KOH + HNO_3 = KNO_3 + H_2O;\ 2\,KOH + SO_4H_2 = K_2SO_4 + 2\,H_2O;$$
$$3\,KOH + H_3PO_4 = K_3PO_4 + 3\,H_2O \text{ u. s. w.}$$

Salze, in denen wie bei den vorhin betrachteten, sämmtlicher überhaupt vertretbarer Wasserstoff durch Metall ersetzt ist, heissen **neutrale Salze**. Von diesen unterscheidet man die **sauren Salze**, in denen noch vertretbarer Wasserstoff enthalten ist. Begreiflicher Weise können nur solche Säuren, welche mehr als ein Wasserstoffatom enthalten, saure Salze bilden. Von Salpetersäure, HNO_3, z. B. gibt es also nur neutrale Salze. Die Schwefelsäure, SO_4H_2, dagegen hat neutrale und saure Salze:

$$SO_4H_2$$

$$SO_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{K}{K}} \qquad SO_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{K}}$$

Neutrales Salz — Saures Salz

Bei mehrwerthigen Metallen wird auch hier die Säure entsprechend vervielfacht:

$$(SO_4)_2H_4$$

$$(SO_4)_2{\genfrac{}{}{0pt}{}{Ca}{Ca}} = 2\,SO_4Ca \qquad (SO_4)_2{\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2}{Ca}}$$

Neutrales Salz — Saures Salz

Die dreibasische Phosphorsäure bildet neutrale, einfach und zweifach saure Salze:

$$PO_4H_3$$

$$PO_4\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix} \qquad PO_4\begin{matrix}K\\K\\H\end{matrix} \qquad PO_4\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}$$

Neutrales Salz	Einfach saures Salz	Zweifach saures Salz.

Wird in den mehrbasischen Säuren der Wasserstoff durch verschiedene Metalle ersetzt, so entstehen die Doppelsalze. Die Schwefelsäure kann also ein Kalium- Natriumsulfat bilden: $\left.\begin{matrix}K\\Na\end{matrix}\right\}SO_4$, oder ein Kalium-Magnesium-Sulfat $\left.\begin{matrix}K_2\\Mg\end{matrix}\right\}(SO_4)_2$. Auch die Alaune sind Doppelsalze:

$$\left.\begin{matrix}K\\\overset{III}{Al}\end{matrix}\right\}(SO_4)_2,\quad \left.\begin{matrix}K\\\overset{III}{Cr}\end{matrix}\right\}(SO_4)_2,\quad \left.\begin{matrix}K\\\overset{III}{Fe}\end{matrix}\right\}(SO_4)_2.$$

Sie enthalten ausserdem noch 12 Molecüle Krystallwasser ($12\,H_2O$).

Ein Doppelsalz der Phosphorsäure ist das Magnesium- Ammoniumsulfat: $\left.\begin{matrix}\overset{I}{NH_4}\\\overset{II}{Mg}\end{matrix}\right\}PO_4$, d. h. es sind zwei Wasserstoffatome der Phosphorsäure, H_3PO_4, durch das zweiwerthige Metall Magnesium, ein Atom durch die einwerthige (dem Kalium analoge) Gruppe Ammonium, NH_4, ersetzt.

Was die Constitution der Salze betrifft, so geht dieselbe aus der der Säuren und Basen einfach hervor. Es ist immer der an Sauerstoff gebundene, also der Hydroxylwasserstoff durch die äquivalente Menge Metall vertreten:

$$SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \qquad SO_2\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix} \qquad SO_2\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}$$

Schwefelsäure	Neutrales Salz	Saures Salz

Wird das Molecül der Säure vervielfacht, so werden die Säuremolecüle durch ein mehrwerthiges Metall zusammengehalten:

$$\begin{matrix}SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\\SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\\SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{matrix}\qquad \begin{matrix}SO_2\begin{cases}O\\O\end{cases}\\SO_2\begin{cases}O\\O\end{cases}\\SO_2\begin{cases}O\\O\end{cases}\end{matrix}\begin{matrix}\Big\}Al\\ \\ \Big\}Al\end{matrix}\qquad \begin{matrix}PO\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\\PO\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\end{matrix}\qquad \begin{matrix}PO\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}\\PO\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}\end{matrix}\begin{matrix}\Big\}Ca\\\Big\}Ca\\\Big\}Ca\end{matrix}$$

Schwefelsäure	Aluminiumsulfat	Phosphorsäure	Calciumphosphat

Der Gegensatz zu den vorhin betrachteten sauren Salzen sind die basischen Salze. Basische Salze sind solche, in denen nicht aller Wasserstoff des Hydroxyds eines mehrwerthigen Metalls durch einen äquivalenten Säurerest (vgl. S. 19) ersetzt ist. Wie wir nämlich vorhin als neutrale Salze solche betrachtet haben, in denen der Wasserstoff einer Säure durch die äquivalente Menge Metall ersetzt ist, können wir sie auch definiren als Hydroxyde, in denen der Wasserstoff durch die äqui-

valente Menge eines Säurerestes, d. h. Säure weniger Hydroxyl ersetzt ist: Kaliumhydroxyd ist KOH, Salpetersäure $NO_2 . OH$, salpetersaures Kalium entsteht also, indem an die Stelle des Wasserstoffs von KOH der Säurerest NO_2 gesetzt wird: $NO_2 . OK$. Ein mehrwerthiges Metall bildet aber Hydroxyde mit mehreren Hydroxylen; werden nicht alle derselben durch einen Säurerest ersetzt, so entstehen basische Salze. Das Bleihydroxyd hat die Zusammensetzung $Pb\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$, also ist basisches Bleinitrat $Pb\genfrac{}{}{0pt}{}{O . NO_2}{OH}$, und neutrales $Pb\genfrac{}{}{0pt}{}{ONO_2}{ONO_2}$. Ebenso leitet sich von dem Wismuthhydroxyd $\overset{\text{III}}{Bi}\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\end{array}$ das zweifach basische Salz $\overset{\text{III}}{Bi}\begin{array}{l}ONO_2\text{*)}\\OH\\OH\end{array}$ ab und es wäre auch noch ein einfach basisches Salz $Bi\begin{array}{l}ONO_2\\ONO_2\\OH\end{array}$ möglich. Enthält ein Hydroxyd neben Hydroxyl noch Sauerstoff, so nennt man die Salze auch dann basisch, wenn sämmtlicher Hydroxylwasserstoff durch einen Säurerest ersetzt ist. Das Wismuth bildet z. B. das Hydroxyd $BiO . OH$ und es ist also das Salz $BiO . ONO_2$ ein basisches Salz. Die basischen Salze entstehen durch Verbindung von Hydroxyd und neutralem Salz, z. B.

$$Pb(NO_3)_2 + Pb(OH)_2 = 2\,Pb\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_3}{OH},$$

ebenso wie die sauren Salze durch Vereinigung von freier Säure und neutralem Salz entstehen:

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2\,KHSO_4.$$

Die neutralen Salze stehen also gerade in der Mitte von basischen und sauren Salzen.

Früher fasste man die Salze nicht in der vorhin betrachteten Weise auf, sondern dachte in ihnen wasserfreie Säure und Oxyd enthalten. Das Kaliumnitrat war danach N_2O_5, K_2O ($= 2\,KNO_3$) und das neutrale Natriumsalz der Phosphorsäure P_2O_5, $3\,Na_2O$. Die sauren Salze enthielten ausserdem noch Wasser, P_2O_5, Na_2O, $2\,H_2O$, und P_2O_5, $2\,Na_2O$, H_2O. Man dachte sich also in der Säure P_2O_5, $3\,H_2O$ ($= 2\,PO_4H_3$) die drei Molecüle Wasser allmälig durch Natriumoxyd, Na_2O, ersetzt. Man nannte diese Salze dem entsprechend auch nicht salpetersaures Kalium und phosphorsaures Natrium, sondern salpetersaures Kali, phosphorsaures Natron. Diese Benennungen finden sich noch in vielen Lehrbüchern und Zeitschriften.

Nach diesen Betrachtungen über die Sauerstoffverbindungen lassen sich nun die Seite 13 angestellten Experimente in der Weise abändern, dass die dabei auftretenden Verbindungen zur Wahrnehmung kommen und dass man an denselben den chemischen Charakter zur Anschauung bringen kann. Die Experimente waren Verbrennungen verschiedener Körper und die Verbrennung ist, wie wir wissen, die unter Wärmeentwicke-

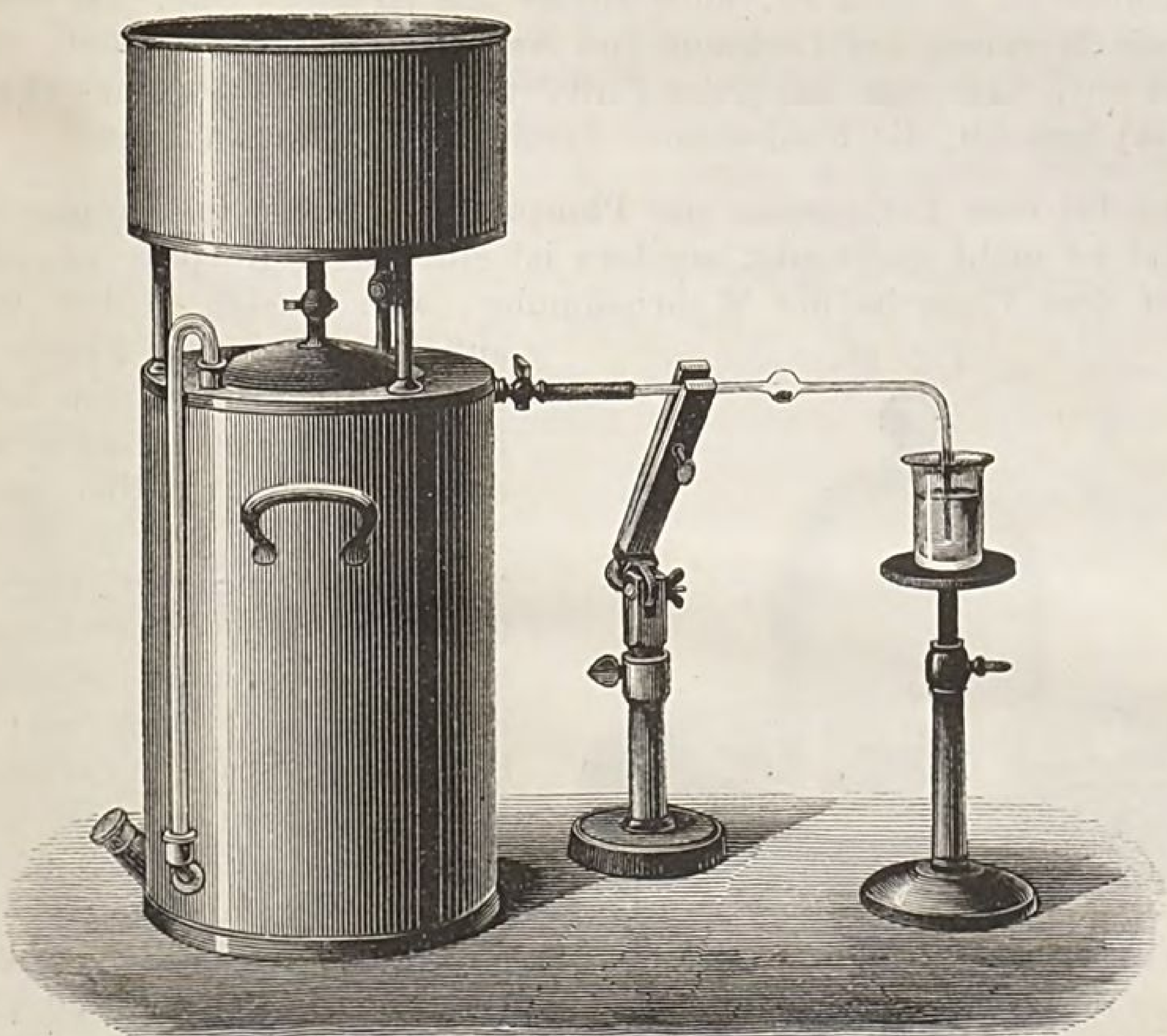
*) Das Salz $BiO(NO_3) + H_2O$.

lung und Lichtentwickelung erfolgende chemische Vereinigung der Körper mit Sauerstoff.

Man giesse in die mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche, in welcher der Schwefel verbrannt werden soll, etwas Wasser, das durch Lackmustinctur blau gefärbt ist, und lasse Schwefel in der Flasche verbrennen. Es entsteht Schwefligsäureanhydrid, welches gasförmig, luftförmig ist, also nicht gesehen werden kann. Das Anhydrid bildet mit dem Wasser eine Säure, die sich an dem Rothwerden der Flüssigkeit zu erkennen gibt. — Stellt man den Versuch in gleicher Weise mit Phosphor an, so zeigt sich dieselbe Erscheinung, die blaue Flüssigkeit wird stark geröthet, es bildet sich nämlich bei dem Verbrennen des Phosphors Phosphorsäureanhydrid, das sich in dem Wasser zu Phosphorsäure löst.

Auch bei dem Verbrennen der Kohle entsteht ein Säureanhydrid oder, wie man hier gewöhnlich sagt, eine Säure, die Kohlensäure, CO_2, welche ein farbloses Gas ist. Das Auftreten derselben lässt sich auf folgende Weise erkennbar machen. Man befestige, wie es Fig. 15 zeigt, an dem

Fig. 15.



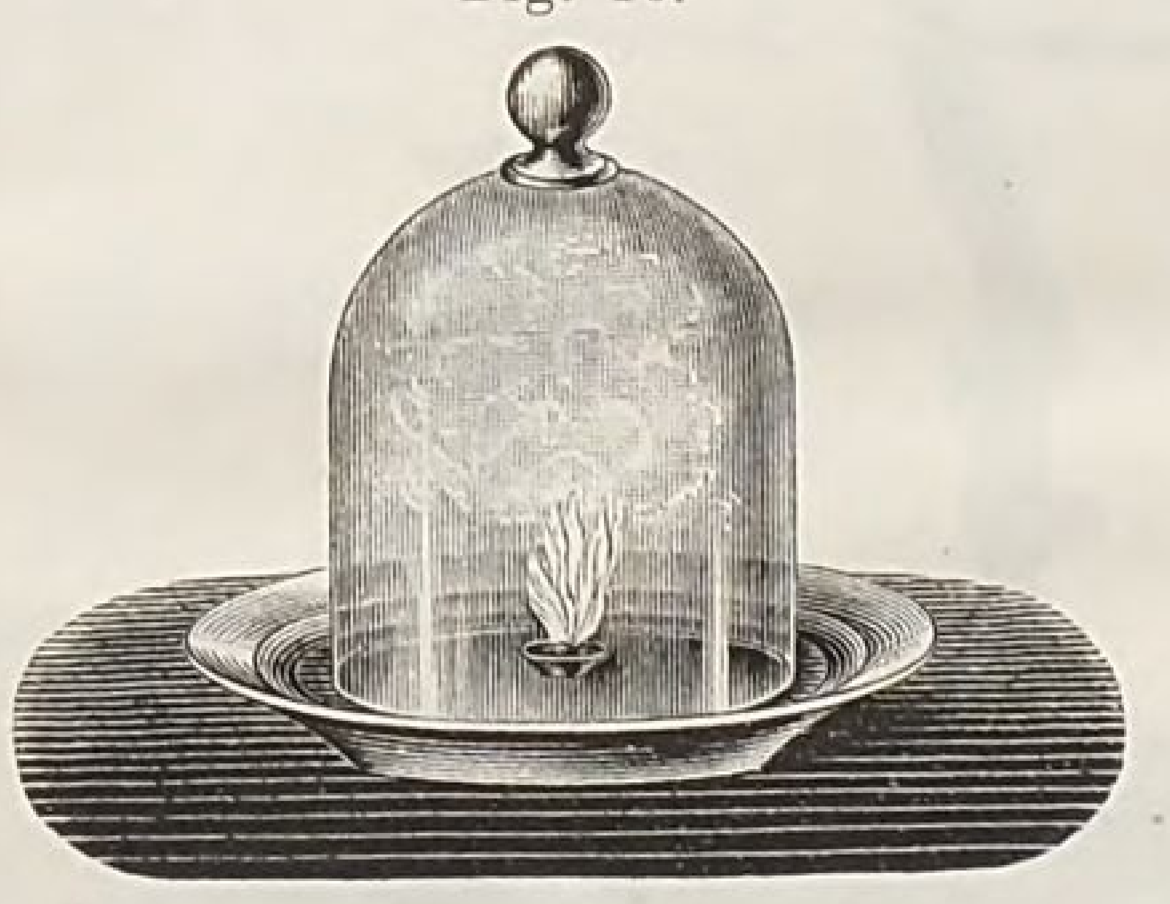
mit Sauerstoffgas gefüllten Gasbehälter mittelst einer Kautschukröhre eine gebogene Glasröhre, die in der Mitte zu einer kleinen Kugel aufgeblasen ist, in welche man einige kleine Stücke Kohle gebracht hat, und lasse das dünn ausgezogene Ende des absteigenden Schenkels der Röhre in ein Becherglas treten, worin sich Wasser befindet, dem man durch einige Tropfen Lackmustinctur eine blaue Färbung ertheilt hat. Man öffne nun den Hahn des Gasbehälters ein wenig, so dass Sauerstoffgas in Blasen mässig schnell durch die blaue Flüssigkeit hindurch geht. Es

wird nicht die mindeste Veränderung stattfinden, denn der Sauerstoff wirkt nicht auf Lackmustinctur. Erhitzt man dann aber die Kugel der Glasröhre mittelst einer Spirituslampe, so fängt die Kohle an zu glimmen, d. h. zu verbrennen und sie fährt fort zu verbrennen, wenn man auch die Lampe entfernt. Es gelangt nun begreiflich nicht mehr Sauerstoffgas in die blaue Flüssigkeit, sondern das Verbrennungsproduct, die Kohlensäure, welche, indem sie durch die Flüssigkeit hindurchgeht, diese roth färbt. — Wendet man bei dem Versuche anstatt des durch Lackmus blau gefärbten Wassers Kalkwasser an, eine Lösung von Kalk, so zeigt sich in diesem keine Veränderung, so lange Sauerstoffgas durch dasselbe geht, denn der Sauerstoff wirkt nicht auf Kalk. Sobald aber die Kohle anfängt zu glühen, trübt sich die Flüssigkeit, entsteht nämlich kohlensaures Calcium, das unlöslich ist und sich deshalb ausscheidet.

Das Schwefeldioxyd, welches bei dem Verbrennen des Schwefels sich bildet, kann, wie gesagt, deshalb nicht gesehen werden, weil es ein farbloses Gas ist, wie das Sauerstoffgas; seine Entstehung lässt sich eben nur durch seine Wirkung auf Lackmusfarbstoff veranschaulichen. Mit der Kohlensäure ist es eben so, auch sie ist ein farbloses Gas, das sich nur durch die Wirkung auf Lackmus und Kalkwasser erkennen lässt, und es leuchtet ein, dass man aus jeder Luft, worin sich Kohlensäure (Kohlensäuregas) befindet, die Kohlensäure durch Kalk entfernen kann.

Das bei dem Verbrennen des Phosphors entstehende Phosphorsäureanhydrid ist nicht gasförmig, sondern ist ein starrer Körper; es entzieht sich bei dem Versuche der Wahrnehmung, weil es sich in dem Wasser auflöst, das in der Flasche vorhanden ist. Durch eine Abänderung des Versuchs lässt sich aber das Anhydrid sichtbar machen. Man stelle, wie es Fig. 16 zeigt, auf einen trockenen Porcellanteller ein kleines Porcellanschälchen oder einen Porcellanscherben, lege ein Stückchen abgetrockneten Phosphor darauf, entzünde denselben durch Berührung mit einem in der Gasflamme erhitzten Glasstabe oder Drahte und stelle dann eine hohe trockene Glasglocke auf den Teller. Die Verbrennung des Phosphors erfolgt hier in dem Sauerstoffgase der Luft der Glasglocke und wenn dieselbe beendet ist, sieht man das Phosphorsäureanhydrid gleich Schneeflocken auf den Teller niederfallen. Hebt man dann die Glocke ab, so findet man auf dem Teller das lockere blendend weisse Phosphorsäureanhydrid. Bringt man davon in Wasser, das durch Lackmus blau gefärbt worden, so zeigt sich sofort seine Wirkung auf den Farbstoff. Trägt man mittelst eines Glasstabes eine grössere Menge des Anhydrids in Wasser, so hört man ein Zischen gleich als ob ein glühendes Metall in Wasser getaucht wird; das Anhydrid verbindet sich nämlich unter heftiger Erhitzung mit Wasser zu einem Hydrate. Das Anhydrid hat eine so grosse Neigung sich mit Wasser zu verbinden, dass es der Luft das Wasser entzieht; es

Fig. 16.



hält sich nur wenige Minuten trocken auf dem Teller und zerfliesst in der Feuchtigkeit der Luft.

Phosphor, Kohle, Schwefel sind allgemein als brennbare Körper bekannt, die Verbrennung derselben fällt daher nicht auf. Der folgende Versuch zeigt die flammende Verbrennung eines Metalls, zeigt die unter Flammenerscheinung vor sich gehende Vereinigung eines Metalls mit Sauerstoff. Man lege einen geräumigen Schmelztiegel, worin sich ungefähr ein halbes Pfund des bekannten Metalls Zink befindet, mit dem Deckel bedeckt, schräg zwischen die Kohlen eines gut ziehenden, chemischen Ofens, wie ihn Fig. 20 zeigt, der aber die gewöhnlichere cylindrische Gestalt haben kann, und erhitze den Tiegel bis zu starkem Rothglühen. Nimmt man dann den Deckel weg, und schiebt man mit einem eisernen Spatel die auf dem Zinke befindliche Haut bei Seite, so fängt das Metall an mit blendend weisser Flamme zu brennen, und es bildet sich eine weisse, pulverige Substanz, das Zinkoxyd, das man leicht mit dem Spatel herausnehmen und auf einen Teller bringen kann. Wenn man auf diese Weise fortwährend das Oxyd von der Oberfläche des schmelzenden Metalls entfernt, so verwandelt sich dies nach und nach vollständig in Oxyd. Das Zinkoxyd ist eine Base; übergiesst man es mit Wasser, so löst es sich nicht, es ist darin unlöslich, gibt man aber dann Schwefelsäure hinzu, so löst es sich, so entsteht ein lösliches Salz, das schwefelsaure Zink, das beim Verdampfen der Lösung in schönen Krystallen erhalten werden kann.

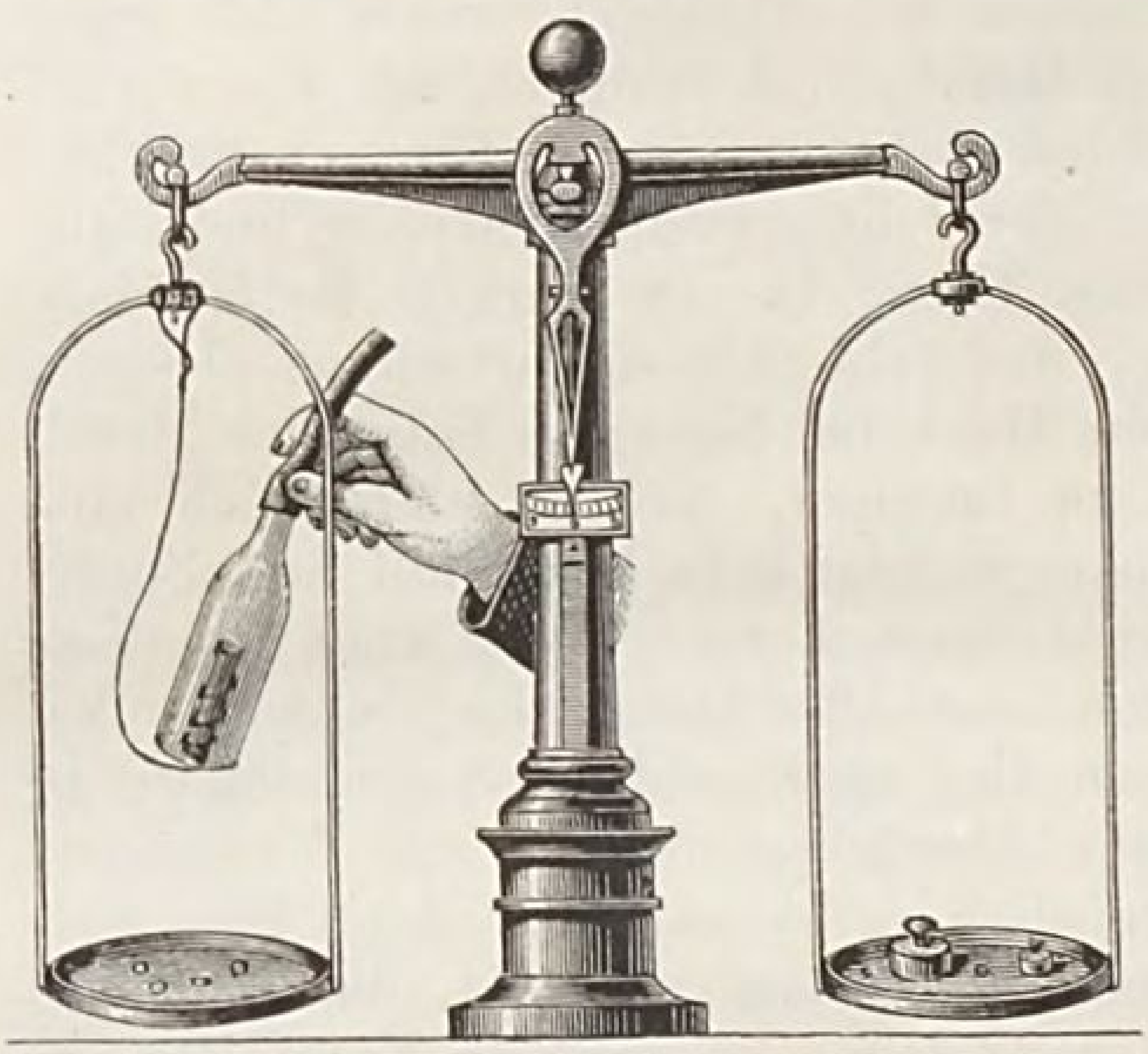
Jede Verbrennung eines Körpers an der Luft ist, wie schon bemerkt, eine Oxydation, es tritt Sauerstoff zu dem verbrennenden Körper hinzu. Das entstandene Oxyd muss also mehr wiegen als der Körper vor der Verbrennung. Diese Gewichtszunahme lässt sich leicht in der Vorlesung durch folgende Versuche veranschaulichen. Man legt auf die Schale einer noch für Centigramme empfindlichen Wage drei kleine Holzklötzchen, und stellt auf diese einen oben und unten offenen Glascylinder, oder ein unten abgesprengtes Becherglas. In dieses hängt man einen kleinen (etwa 10 cm langen) Hufeisenmagnet, welcher durch einen Draht oben am Ende des Wagebalkens befestigt ist. Der Magnet wird mit feinem Eisenpulver *(Ferrum alkoholisatum)* bestreut, so viel er nur sicher tragen kann, und dann die so belegte Wage ins Gleichgewicht gebracht. Man bestreicht darauf das am Magnet hängende Eisenpulver mit einem kleinen aus dem Ende einer ausgezogenen Glasröhre brennenden Flämmchen. Das Eisenpulver entzündet sich sogleich und brennt ohne weitere Erhitzung fast vollständig zu Oxydul-oxyd, Fe_3O_4. Die Wage sinkt hierbei in Folge des aufgenommenen Sauerstoffs, und hat nach 2 bis 3 Minuten ihre tiefste Stellung erreicht.

Einen anderen hierher gehörigen Versuch hat J. Thomsen[1]) beschrieben. Er oxydirt einerseits einen Kupfercylinder und beobachtet die Gewichtszunahme, und führt andererseits den Kupferoxycylinder in metallisches Kupfer über, und beobachtet die Gewichtsabnahme. Die Ausführung ist folgende: Man fertigt sich poröse hinlänglich feste Kupfercylinder von 1 cm Durchmesser und 3 cm Länge, indem man Kupferoxyd mit etwas Gummiwasser zu einem steifen Brei zusammenreibt, daraus die

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 930.

Cylinder formt, trocknet, glüht und durch Wasserstoff bei niedriger Temperatur reducirt. Einen solchen Cylinder befestigt man dann mit Platin- oder Kupferdraht an das Ende des Wagebalkens einer noch Centigramme zeigenden Standwage vertical aufwärts und bringt diese dann ins Gleichgewicht (Fig 17). Darauf erhitzt man den Cylinder mit einem Bunsen'schen Dreibrenner zum Glühen und schiebt nun über den Cylinder ein trichterförmiges Gefäss, durch dessen engere Oeffnung ein Sauerstoffstrom eintritt. Der Kupfercylinder geht dadurch unter Erglühen in Kupferoxyd über, und die Wagschale sinkt bedeutend. Schiebt man dann einen Trichter, aus welchem Wasserstoff strömt, über den Cylinder, so erglüht er von Neuem und nimmt rasch an Gewicht ab. Der Versuch lässt sich wiederholt mit dem nämlichen Kupfercylinder ausführen. Wartha[1]) führt die Reduction des Kupferoxydcylinders mittelst Leuchtgas aus. Der an der Wage befestigte Cylinder wird mit der leuchtenden Flamme des Bunsen'schen Brenners so lange erhitzt, bis die von Hofmann für eine blanke Kupferoberfläche angegebenen Farbenerscheinungen eintreten, und dann die Flamme mit einem kalten Gasstrom vertauscht. Der Kupferoxydcylinder glüht nun bis zur vollständigen Reduction. Durch Glühen in der Oxydationsflamme kann der Cylinder wieder oxydirt werden.

Fig. 17.

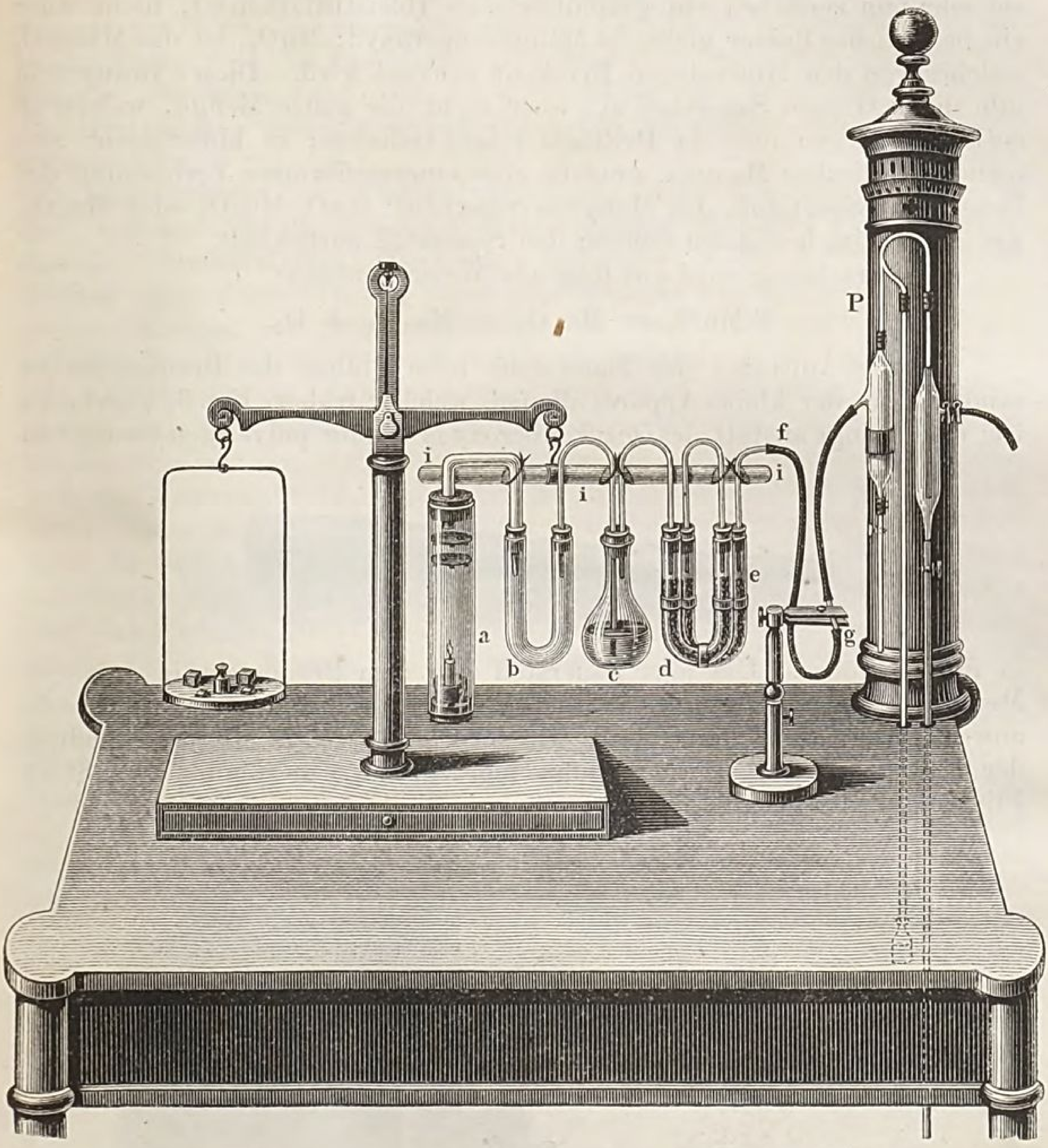


Um die Gewichtszunahme beim Verbrennen einer Kerze zu zeigen, bedient man sich des in Fig. 18 abgebildeten Apparates. Die Kerze brennt in einem Cylinder *a*, der sammt den zur Aufnahme der Verbrennungsproducte (Kohlensäure und Wasser) erforderlichen Theilen des Apparates vermittelst des Glasstabes *ii* an einer empfindlichen Waage aufgehängt und ins Gleichgewicht gebracht worden ist. Der Cylinder *a* ist etwa 4 bis 5 cm weit und unten mit einem vielfach durchbohrten Kork verschlossen, der die etwa 7 cm hohe von einer Lichtmanschette von Stanniol umgebene Wachskerze trägt. Die Lichtmanschette dient dazu, um das herabträufelnde Wasser aufzunehmen. Oben in dem Cylinder befinden sich zum Schutz des oberen Pfropfens zwei kreisförmige, durchbohrte Platinbleche, deren Oeffnungen so liegen, dass die des oberen Blechs sich nicht mit der des unteren deckt. Das Rohr *b* ist leer und dient zur Aufnahme des Wassers, der Kolben *c* enthält Kalkwasser, um zugleich die Bildung der Kohlensäure zu veranschaulichen, die Rohre *d* und *e* grobkörnigen Natronkalk, um nicht in *c* absorbirte Kohlensäure und allen Wasserdampf zu absorbiren. Das letzte Rohr *f* ist vermittelst eines Gummischlauches mit einer Wasserluftpumpe oder einem einfachen Aspirator verbunden. Bei *g* ist ein Stück Glasrohr eingeschaltet, damit nur

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1871, 94.

das Stück *fg* des Schlauches die Waage belastet. Bereits nachdem die Kerze 5 Minuten gebrannt hat, zeigt sich sehr merklicher Ausschlag. Der

Fig. 18.



Natronkalk der Röhren *c* und *d* kann nicht zum zweiten Mal verwandt werden, da die Kerze zu viel Kohlensäure producirt [1]).

Ehe das chlorsaure Kalium bekannt war und auch noch ehe das Salz Handelsartikel war, wurde Sauerstoffgas fast stets aus Braunstein dargestellt, dem schon oben Seite 11 erwähnten Minerale, das so eigenthümlich die Zersetzung des chlorsauren Kaliums befördert, ohne selbst verändert zu werden. Der Braunstein findet sich an einigen Orten in beträchtlicher

[1]) In Bezug auf weitere quantitative Verbrennungsversuche verweisen wir auf Heumann's Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über anorganische Chemie, Braunschweig 1876. S. 52.

Menge und wird dann für technische Verwendungen bergmännisch gewonnen, in Deutschland z. B. am Harz (Ilfeld), in Thüringen (Ilmenau), im Grossherzogthume Hessen (Giessen). Die beste Sorte, kenntlich an der eisengrauen Farbe, der strahlig krystallinischen Structur und daran, dass sie sehr fein zerrieben ein graphitfarbenes (bleistiftfarbenes), nicht aber ein bräunliches Pulver giebt, ist Mangansuperoxyd: MnO_2, ist das Mineral, welches von den Mineralogen Pyrolusit genannt wird. Dieser Braunstein gibt beim Glühen Sauerstoff ab, aber nicht die ganze Menge, welche er enthält, sondern nur ein Drittheil seines Gehaltes; es hinterbleibt also nicht metallisches Mangan, sondern eine sauerstoffärmere Verbindung des Metalls mit Sauerstoff, das Manganoxydoxydul: MnO, Mn_2O_3 oder Mn_3O_4, das auch beim heftigsten Glühen den Sauerstoff zurückhält.

Die Zersetzung wird auf folgende Weise deutlich:

$$3\,MnO_2 = Mn_3O_6 = Mn_3O_4 + O_2.$$

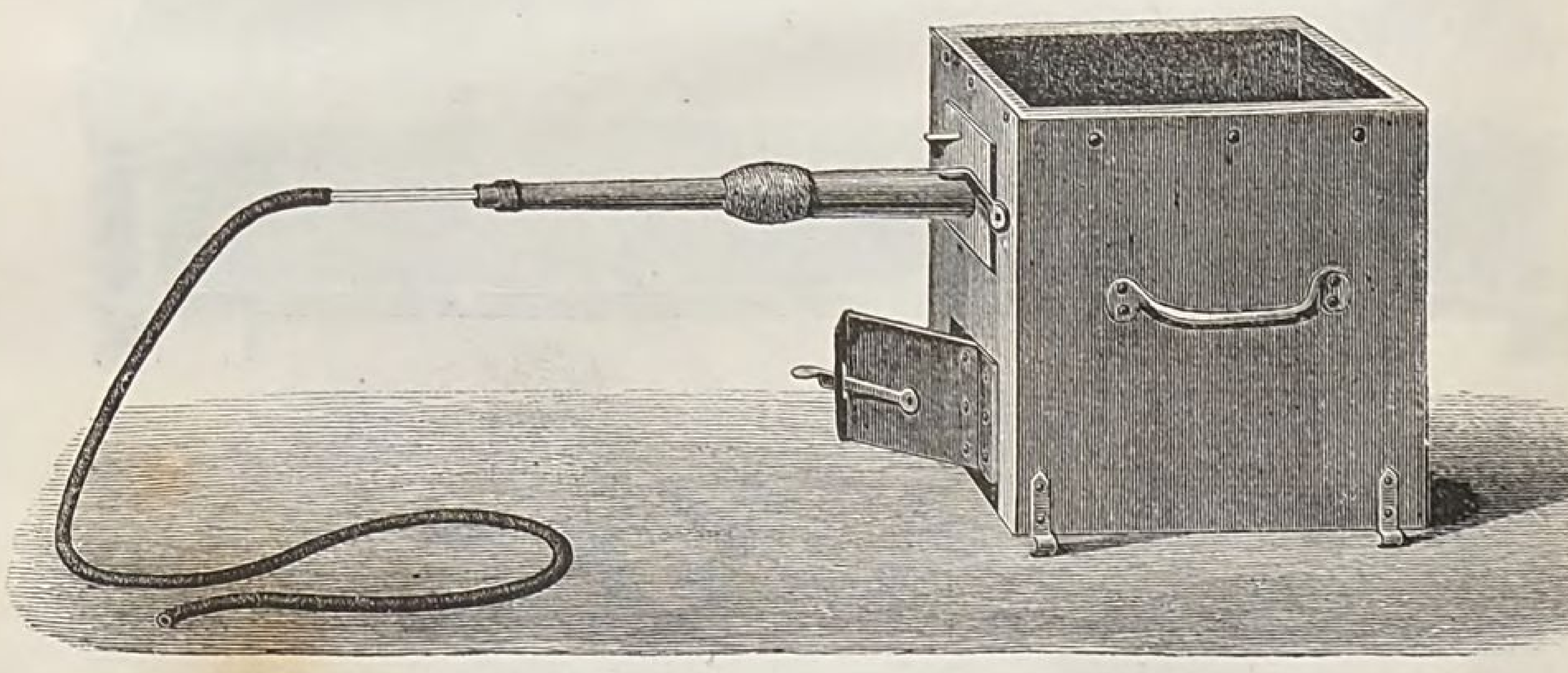
Um das Auftreten des Sauerstoffs beim Glühen des Braunsteins zu zeigen, kann der kleine Apparat dienen, welcher früher, Fig. 3, abgebildet ist: man bringt anstatt des Quecksilberoxyds körnig pulverigen Braunstein

Fig. 19.



in die Glasröhre. Um aber Sauerstoff aus dem Braunstein in grösserer Menge zu gewinnen, muss man anstatt der Glasröhre eine eiserne Flasche anwenden, etwa von der Gestalt, wie sie Fig. 19 zeigt. In die Mündung der Flasche ist ein eisernes Rohr eingeschliffen, gewöhnlich ein Stück Flintenlauf, dessen hinteres Ende etwas conisch zugefeilt wurde.

Fig. 20.



Man füllt die Flasche etwa zur Hälfte mit dem grob gepulverten Braunsteine, steckt das Rohr ein, befestigt es mit einem Kitte aus Lehm und legt nun die Flasche auf ein Paar Ziegelstücken, als Unterlage, auf den Rost des vierseitigen Ofens aus Eisenblech, den Fig. 20 veranschau-

licht. Die Wände dieses Ofens sind über dem Roste, also im Feuerraume mit einer Thonmasse bekleidet, um das Durchbrennen des Blechs zu verhindern [1]). Fehlt es an einem solchen Ofen, so kann man sich aus Ziegelsteinen einen passenden Feuerherd zusammenstellen. Man umschliesst mit Ziegelsteinen, welche aufrecht auf die Längsseite zu stehen kommen, einen vierseitigen Raum, legt einen Rost auf und umgibt auch diesen mit Ziegeln. In der Vorderseite des Feuerherds lässt man eine Spalte für den Hals der Flasche. Natürlich kann auch jedes Feuerloch eines Herdes dazu dienen. Als Heizmaterial werden Holzkohlen verwandt, denen man Coaks beimengen kann.

Beim Erhitzen der Flasche entweichen zuerst Wasserdampf und ein Gas, von welchem ein glimmender Holzspahn ausgelöscht wird (Kohlensäuregas, Stickstoffgas). Dies rührt davon her, dass der Braunstein des Handels stets etwas Wasser, mehr oder weniger von Kohlensäure-Salzen, geringe Mengen von Salpetersäure-Salzen, auch wohl organische Stoffe enthält. Man lässt das Gas entweichen, bis ein glimmender Spahn, welcher an die Oeffnung des Rohrs gehalten wird, sich entzündet und lebhaft brennt. Alsdann befestigt man in dem Rohre, mittelst eines durchbohrten Korkes, ein Glasrohr, verbindet mit diesem ein beliebiges Gasleitungsrohr, z. B. ein Kautschukrohr, und leitet das Gas in einen Gasbehälter, oder, wenn es unmittelbar in Flaschen oder Cylindern aufgefangen werden soll, unter die Brücke einer pneumatischen Wanne. Wenn die Gasentwickelung aufhört, also die Operation zu Ende ist, muss man sogleich den Kork lüften oder das Gasleitungsrohr aus dem Wasser nehmen, damit nicht Wasser in die glühende Flasche zurücktrete, eine Vorsichtsmaassregel, die im Allgemeinen bei Gasentwickelungen zu beobachten ist. Der Rückstand in der Flasche, der geglühte Braunstein (Manganoxydoxydul), unterscheidet sich von dem ungeglühten Braunsteine sogleich durch seine bräunliche Farbe.

Das aus Braunstein erhaltene Sauerstoffgas ist nie völlig rein, sondern enthält stets einige Procente Stickstoffgas, auch Kohlensäuregas. Von dem letzteren lässt sich das Gas befreien, wenn man dem Wasser des Gasbehälters etwas Kalkmilch (gelöschter und mit Wasser angerührter Kalk) oder Natronlauge zugibt. Oder man lässt das Gas, ehe es in den Gasbehälter tritt, durch eine sogenannte Waschflasche hindurchgehen, worin sich Kalkmilch oder schwache Natronlauge befindet. Die Röhre *a*, welche das Gas zuführt, reicht in die Flüssigkeit hinab; die Röhre *b*, welche es abführt, nicht. Dergleichen mehrhalsige Flaschen (Woulf'sche Flaschen) werden bei chemischen Versuchen viel benutzt. Natürlich genügt für vorliegenden Zweck schon eine zweihalsige Flasche.

Fig. 21.



Die Ausbeute an Gas ist nach der Beschaffenheit des Materials verschieden, denn nicht aller Braunstein ist reines Mangansuperoxyd; man

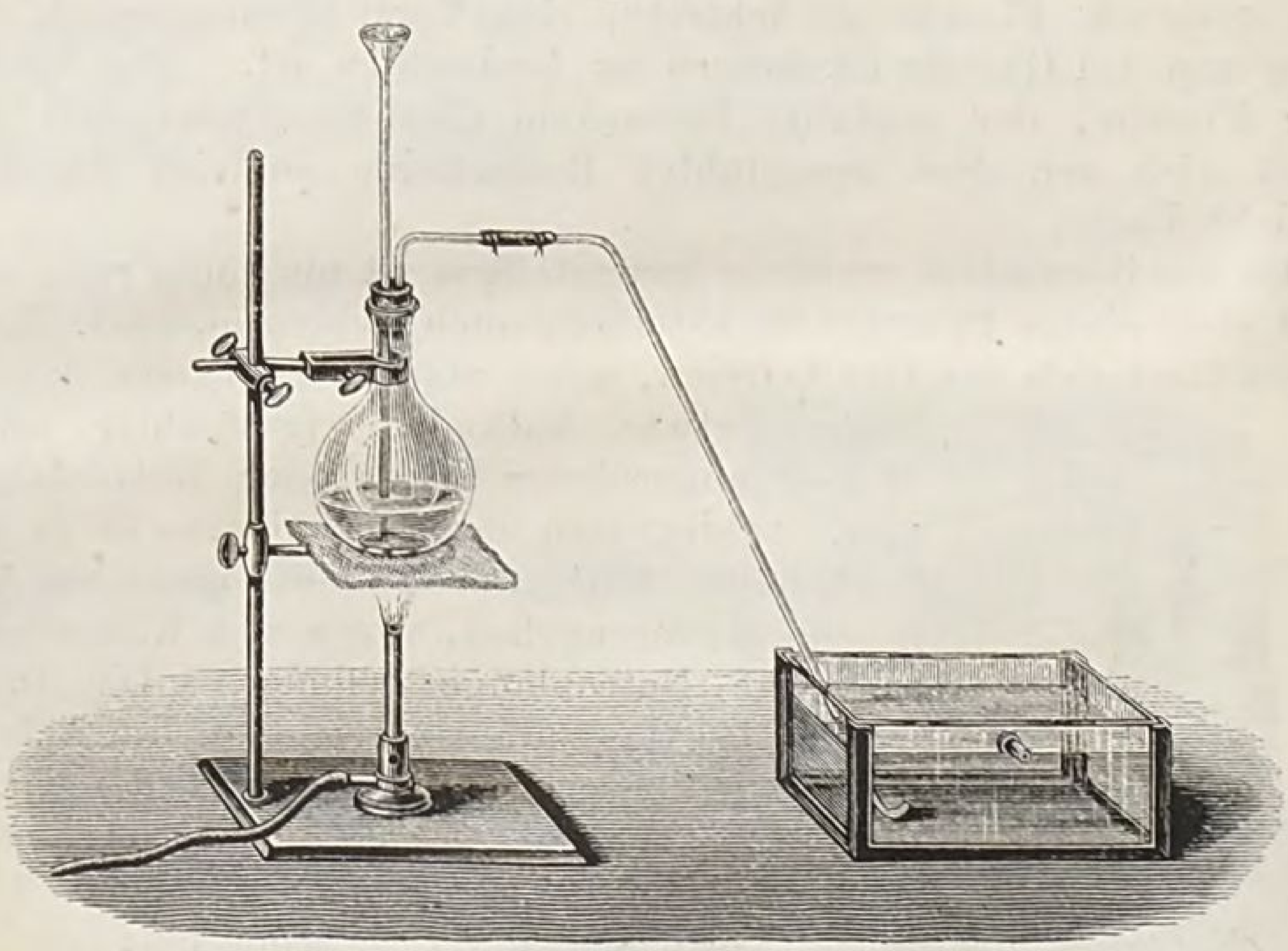
[1]) Thon in Wasser aufgeweicht, mit grobem Pulver aus feuerfesten, gebrannten Steinen (Chamotsteinen) und zerschnittenen Kälberhaaren oder zerschnittener Heede (Werg) zusammengeknetet und auf die befeuchteten Wände aufgetragen.

erhält aus 1 Kilo 40 bis 60 Liter Gas. Es kommt Braunstein im Handel vor, der äusserlich sehr gut erscheint, aber beim Glühen eine sehr bedeutende Menge Wasserdampf ausgibt und erst später, bei sehr hoch gesteigerter Temperatur, eine geringe Menge von Sauerstoffgas. Man hüte sich vor diesem, er giebt ungeachtet des unverdächtigen Aeussern fein gerieben ein bräunliches Pulver.

Dass der Braunstein beim Glühen nicht allen Sauerstoff entlässt, beweist, dass in demselben der Sauerstoff nicht sämmtlich mit gleicher Festigkeit an das Metall Mangan gebunden ist. Wäre dies der Fall, so würde Sauerstoff entweder ganz weggehen, wie bei dem Quecksilberoxyde, oder er würde ganz zurückgehalten werden. Der Braunstein steht in dieser Beziehung keineswegs allein da, es ist vielmehr eine fast allgemein geltende Regel, dass es in einer Verbindungsreihe zweier Körper stets eine Verbindung giebt, in welcher die Bestandtheile mit grosser Kraft zurückgehalten werden, während die anderen Verbindungen der Reihe, welche mehr von dem einen oder anderen Bestandtheile enthalten, dies Mehr leichter entlassen.

Sauerstoff kann aus Braunstein auch auf ganz andere Weise als die eben geschilderte erhalten werden, nämlich durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf denselben. Der in Fig. 22 abgebildete Apparat dient dazu. Der grob gepulverte Braunstein wird in dem Glasgefässe (Kolben) mit sogenannter englischer Schwefelsäure übergossen, so dass ein dünner

Fig. 22.



Brei entsteht, ein Gasleitungs- und ein Sicherheitsrohr wird aufgesetzt und der Kolben auf einer Unterlage von Drahtnetz über einem Bunsen'schen Brenner befestigt. Beim Erhitzen beginnt die Entwickelung des Gases. Das Gas wird entweder unter die Brücke der pneumatischen Wanne oder in den Gasbehälter geleitet. Es ist auch hier zweckmässig, dem Wasser des Gasbehälters etwas Kalkmilch oder Natronlauge zuzusetzen, theils um die auftretende Kohlensäure zu beseitigen, theils um die Salpetersäure und ver-

dampfende Schwefelsäure wegzunehmen, welche das Metall des Behälters angreifen würden.

Das Freiwerden von Sauerstoff aus dem Braunsteine, wenn Schwefelsäure auf denselben einwirkt, die Zersetzung des Braunsteins durch die Säure, kann von deren Neigung, sich mit einer Base umzusetzen, abgeleitet werden. Der Braunstein, ein Superoxyd: MnO_2, ist keine Base, die Säure kann sich daher mit ihm nicht umsetzen; gibt aber das Superoxyd die Hälfte des Sauerstoffs ab, so entsteht die starke Base, Manganoxydul: MnO, mit welcher die Säure sich zu schwefelsaurem Mangan umsetzen kann. In Zeichen wird der Zersetzungsprocess wie folgt veranschaulicht:

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + O + H_2O.$$

Das Superoxyd gibt mit Schwefelsäure 18·3 Proc. Sauerstoff, beim Glühen nur 12·2 Proc.

Auf ganz gleiche Weise lässt sich Sauerstoff aus dem Salze, welches rothes chromsaures Kalium (Kaliumparachromat, $K_2Cr_2O_7$) genannt wird, durch Schwefelsäure entwickeln. Man erhitzt in demselben Apparate 3 Thle. des zerriebenen Salzes mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure; es entweicht Sauerstoffgas in einem stetigen, leicht zu regulirenden Strome und es bleiben schwefelsaures Kalium und schwefelsaures Chrom zurück:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + O_3.$$

Es entsteht hierbei zuerst aus der Chromsäure, CrO_3 die Base Cr_2O_3, welche sich dann weiter mit Schwefelsäure umsetzt. Bei vollständiger Zersetzung erhält man etwa 16 Procent vom Gewichte des chromsauren Kaliums an Sauerstoff. 30 Gramme des Salzes geben etwa $3^1/_2$ Liter Gas.

Als Bleichmittel wird in sehr bedeutender Menge ein Präparat fabrikmässig dargestellt, das im Handel unter den Namen Chlorkalk oder Bleichkalk führt. Der Chlorkalk liefert bei mässiger Rothglühhitze reichlich Sauerstoffgas; 1 Kilo desselben 40 bis 50 Liter. Er enthält nämlich das Salz (unterchlorigsaures Calcium, $Ca(OCl)_2$) einer Säure des Chlors und dies Salz entlässt, wie das chlorsaure Kalium, beim Glühen den Sauerstoff. Man mengt den Chlorkalk mit etwas gepulvertem Kalk, um zugleich auftretendes Chlorgas zurückzuhalten, und bringt das Gemenge in die eiserne Flasche, welche zur Darstellung des Sauerstoffgases aus Braunstein dient. Dem Wasser des Gasbehälters mischt man Kalkmilch zu oder man lässt das Gas eine Waschflasche passiren. Das unterchlorigsaure Calcium des Chlorkalks zerfällt hierbei in Chlorcalcium und Sauerstoff:

$$CaO_2Cl_2 = CaCl_2 + O_2.$$

Auch direct lässt sich aus dem Calciumoxyd, CaO, durch Chlor der Sauerstoff frei machen. Man füllt eine 30 bis 40 cm lange Verbrennungsröhre (Fig. 23 a. f. S.), mit erbsengrossen Stücken von gebranntem Kalk, erhitzt bis zum schwachen Glühen, und leitet dann (durch Schwefelsäure) getrocknetes Chlor über den Kalk. Das in reichlicher Menge sich entwickelnde Gas ist Sauerstoff und vermittelst der pneumatischen Wanne in einem Cylinder aufzufangen. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$CaO + Cl_2 = CaCl_2 + O.$$

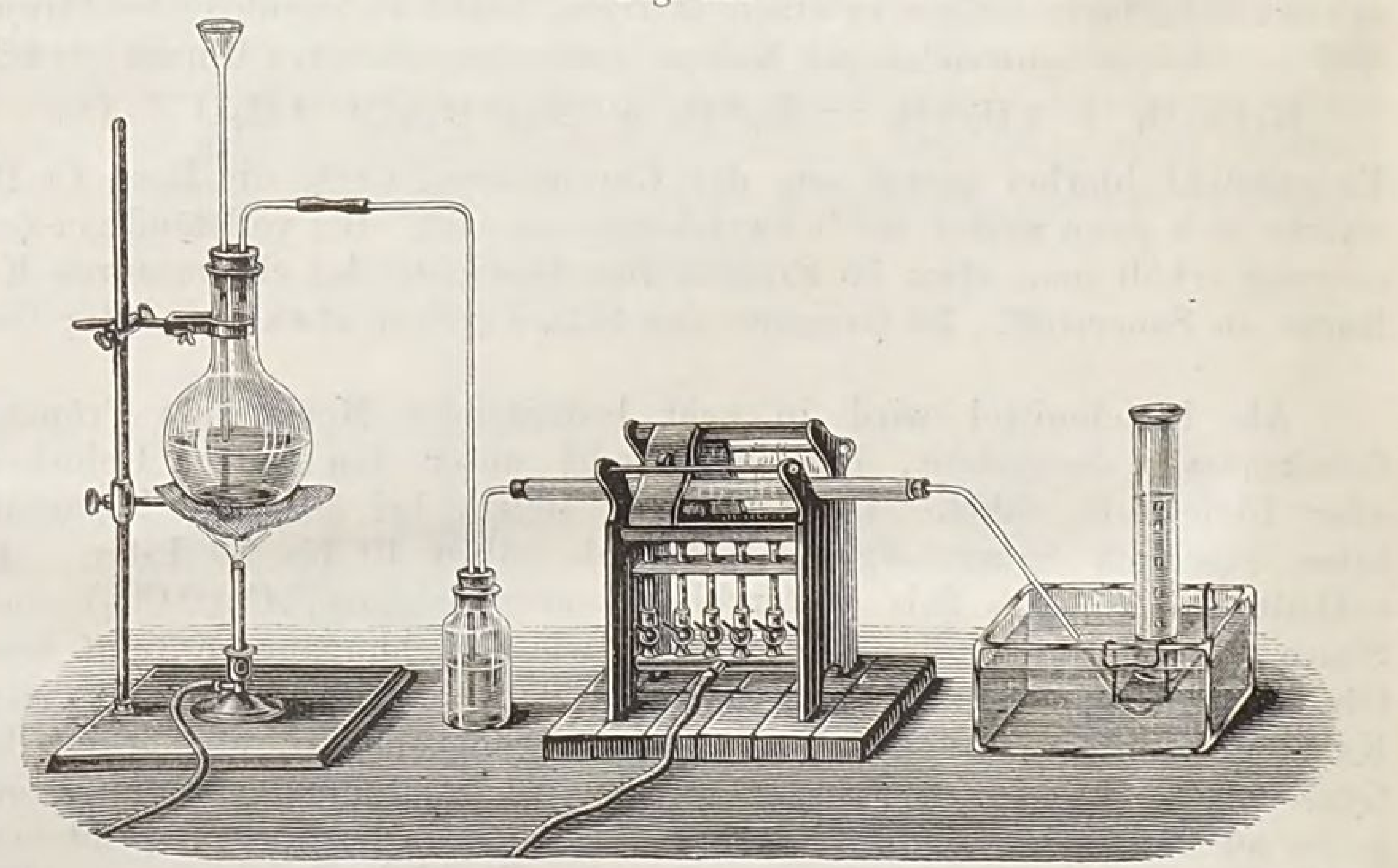
Es hinterbleibt also Chlorcalcium.

Ebenso wie bei chlorsaurem Kalium die Sauerstoffabgabe durch Zusatz gewisser Substanzen ausserordentlich beschleunigt wird, gibt auch Chlorkalk durch Zusatz scheinbar indifferenter Substanzen, schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur Sauerstoff ab. Erhitzt man z. B. eine klare, concentrirte Chlorkalklösung mit auch nur einer geringen Menge eines Kobaltsalzes (am besten Kobaltnitrat) auf 70 bis 80°, so erfolgt, auch ohne dass das Erwärmen fortgesetzt wird, eine regelmässige Entwickelung von Sauerstoff, bis alles unterchlorigsaure Calcium in Chlorcalcium übergeführt ist. Aus dem Kobaltsalze bildet sich hierbei Kobaltsesquioxyd, Co_2O_3, das scheinbar unverändert bleibt. Nach Winkler wird dasselbe zu Kobaltsäure oxydirt, die aber sofort wieder in Sauerstoff und Sesquioxyd zerfällt u. s. w., bis aller Sauerstoff des Chlorkalks abgegeben:

$$2\,Co_2O_3 + 3\,CaO_2Cl_2 = 4\,CoO_3 + 3\,CaCl_2;\ 4\,CoO_3 = 2\,Co_2O_3 + 3\,O_2.$$

Auch durch Zusatz anderer Substanzen, wie Braunstein, Kupferoxyd wird die Zersetzung des Chlorkalks beschleunigt.

Fig. 23.



Bei allen diesen Versuchen wurde früher immer eine filtrirte Chlorkalklösung angewandt, da eine trübe stark schäumt. Die lästige Mühe eine solche klare Lösung herzustellen, lässt sich dadurch umgehen, dass man der trüben Lösung einige Stücken Paraffin hinzufügt. Die Decke des geschmolzenen Paraffins verhindert dann das Schäumen (Stolba[1]). Nach A. Winkler[2]) kann man auch einfach in eine mit Kobaltsalz versetzte dicke Kalkmilch Chlor einleiten. Es entwickelt sich dann direct, ohne dass Ueberschäumen zu befürchten wäre, Sauerstoff.

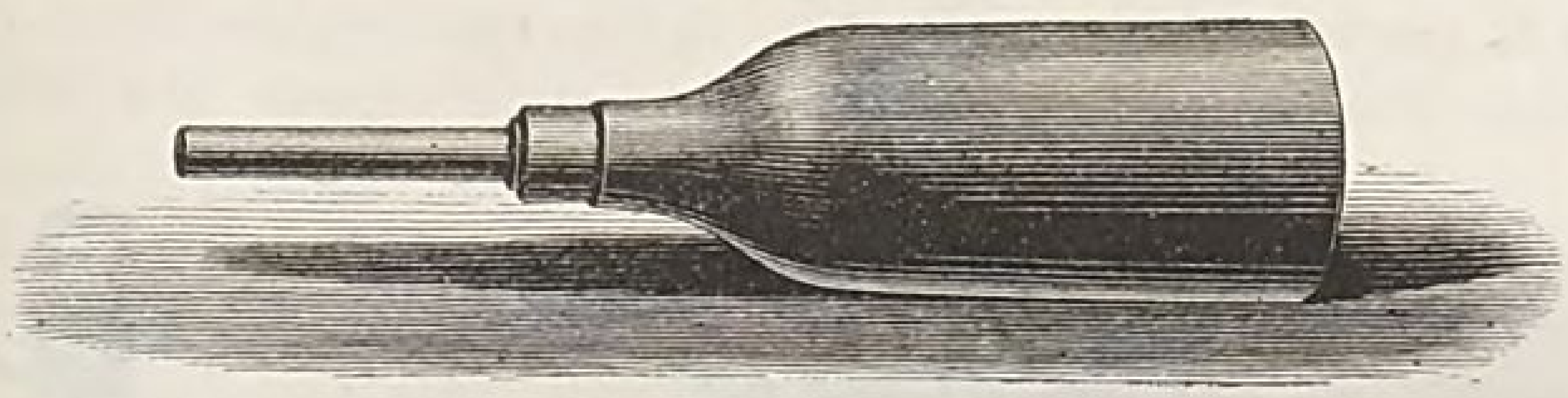
In den Laboratorien wird das Sauerstoffgas für die Zwecke des Chemikers jetzt fast ohne Ausnahme aus chlorsaurem Kalium bereitet. Die

1) J. pr. Chem. 97, 309.
2) J. pr. Chem. 98, 340.

Bereitungsweise ist eine sehr bequeme, da das Salz den Sauerstoff ausserordentlich leicht vollständig entlässt, wenn man es mit geglühtem Braunstein gemengt erhitzt. Die dabei auftretenden Spuren von Chlorgas sind durch Kalk oder Natron leicht zu beseitigen, sonst ist das Gas vollkommen rein. Deville und Debray empfehlen die Darstellung aus Chlorkalk.

Auch zur Bereitung grösserer Mengen des Gases, für Zwecke, welche wir später kennen lernen werden, wendet man nicht selten jetzt das chlorsaure Kalium an, ungeachtet es aus Braunstein billiger erhalten werden kann, wenn geeignete Vorrichtungen dazu vorhanden sind. Die Zersetzung des mit geglühtem Braunsteine gemengten Salzes geschieht dann natürlich nicht in Glasretorten, sondern in eisernen Gefässen, z. B. in (dünnen) gusseisernen Flaschen, wie sie Fig. 24 zeigt. Sehr brauchbar sind auch die

Fig. 24.



schmiedeeisernen Flaschen, in denen das Quecksilber versandt wird. Man erweitert die Mündung derselben durch Ausfeilen des Schraubengewindes und schleift einen weiten Flintenlauf ein. Vor engen Gasleitungsröhren hat man sich hier sehr zu hüten, da die Entwickelung des Sauerstoffgases eine höchst lebhafte ist. Dergleichen Flaschen dienen auch zur Darstellung grösserer Mengen von Sauerstoff aus Braunstein.

Die Gasbehälter, welche man zur Aufbewahrung grösserer Mengen von Sauerstoffgas benutzt, gleichen im Princip völlig dem oben S. 8 beschriebenen Behälter von Pepys. Nur fällt hierbei der obere Theil des Behälters (der Theil *A*, Fig. 9) fort und das Rohr (*a*), durch welches das Wasser in den unteren Theil (*B*) strömt, ist direct mit der Wasserleitung verbunden. Die Gasometer befinden sich dann meistens im Souterrain unter dem Vorlesungssaal oder im benachbarten Vorbereitungszimmer. Ich gebe hier [1]) die Beschreibung eines solchen Gasometers des Bonner Universitätslaboratoriums.

Der rings geschlossene Behälter (Fig. 25 a. f. S.) ist aus starkem Eisenblech gefertigt und innen wie aussen mit Asphalt oder Oelfarbenanstrich versehen. Zwei Röhrensysteme dienen zur Füllung und Entleerung des Behälters; das eine, *a*, *b*, *c*, ist für Zu- und Abfluss des Wassers, das andere, *d*, *e*, *f*, für Zu- und Austritt des Gases bestimmt.

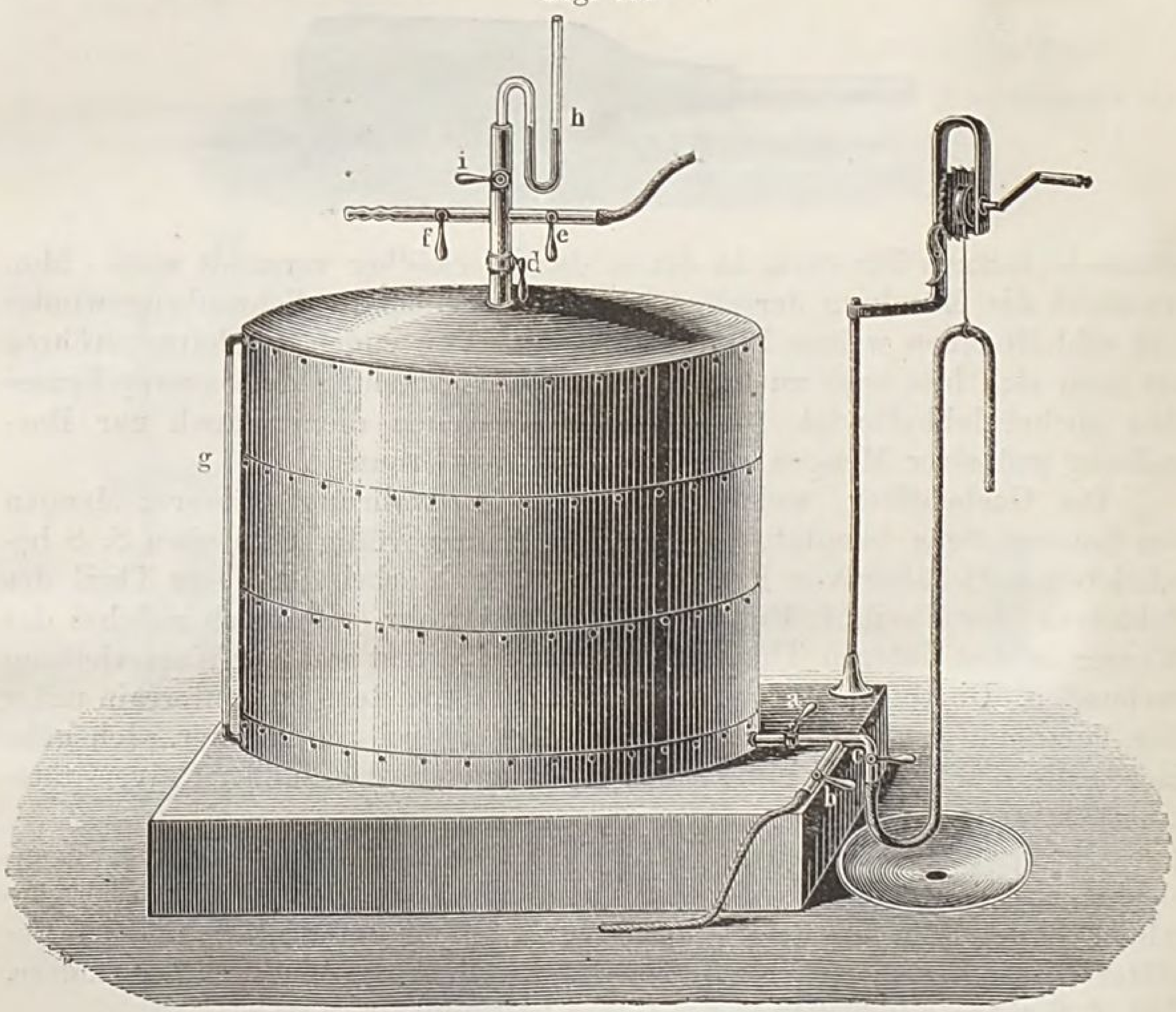
Die Haupthähne *a* und *d* haben den Zweck, bei Nichtgebrauch des Gasbehälters denselben unter doppelten und darum sicheren Verschluss zu bringen, und ermöglichen auch Reinigung oder etwaige Reparaturen an den äusseren Hähnen und Leitungsröhren auszuführen, ohne dass der Behälter entleert werden müsste. Um letzteren zunächst mit Wasser zu füllen, sind die Hähne *d* und *f* zu öffnen. Der Wasserabflusshahn *c* wird geschlossen und der Zuflusshahn *b* sowie der Haupthahn *a* geöffnet. Aus der Wasserleitung, welche genügend hohen Druck besitzen muss, oder aus

[1]) Nach Heumann, Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über anorganische Chemie. Braunschweig 1876, S. 15.

einem hochgelegenen Reservoir, strömt nun das Wasser durch den Hahn *b* in den Behälter, während die Luft bei *f* entweicht. Die Füllung ist vollendet und *b* zu schliessen, sobald das Wasser aus *f* ausfliesst. Der Bonner Gasometer besitzt einen Durchmesser von 1·62 m und eine Höhe von 1·28 m. Zur Füllung ist das Gas aus 5 bis 6 Kg Kaliumchlorat erforderlich. Dieses Salz wird in eisernen Retorten erhitzt, welche 0·5 Kg desselben sammt der nöthigen Menge an Braunsteinpulver fassen und deren Fugen mit Gyps gut verkittet werden. Es sind demnach 10 bis 12 Chargen auszuführen und das dabei erhaltene Gasquantum reicht etwa für ein Jahr aus.

Wenn der Gasbehälter fern vom Vorlesungssaal, z. B. im Keller aufgestellt ist, so könnte es erwünscht sein, die Entwickelung des Sauerstoffs

Fig. 25.



dennoch im Vorlesungssaal selbst vornehmen zu können, wohin die durch den Hahn *e* geschlossene Röhrenleitung führt. Man hat dann nur nöthig, durch diese Röhre das Gas in den Behälter gelangen zu lassen, nachdem zuvor *a* und der Abflusshahn *c* geöffnet worden waren. Soll die Sauerstoffbereitung in dem Raume ausgeführt werden, in welchem sich der Behälter befindet, so leitet man das Gas durch einen Kautschukschlauch durch die Röhre *f* ein. — Um die Saugkraft der im Behälter befindlichen Wassersäule bei geöffnetem Hahn *c* nicht zu gross werden zu lassen und beliebig regulirbar zu machen, ist ein weiter Kautschukschlauch an der Oeffnung der Abflussröhre befestigt, welche, wie die Figur zeigt, an einer

Schnur befestigt ist, die auf eine Rolle aufgewunden werden kann. Dies lässt sich in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise mittelst Zahnrad und Sperrfeder ausführen, doch kann auch einfaches Aufwinden um einen etwa in der Wand befestigten Stab zum Ziele führen. Durch Hoch- oder Niedrigstellen des Abflussschlauches ist es möglich, bei der Einfüllung des Sauerstoffs den Behälter als beliebig schwach saugenden Aspirator herzurichten. Das oben offene Quecksilbermanometer *h* erlaubt die Druckverhältnisse im Innern des Behälters mit Leichtigkeit zu beurtheilen. In dem Maasse als Sauerstoff durch *f* oder *e* eintritt, fliesst das Wasser durch den Schlauch ab.

Ist die Füllung mit Gas vollendet oder soll ein neues Entwickelungsgefäss angehängt werden, so ist zunächst der zum Behälter führende Hahn *f* resp. der im Vorlesungssaal befindliche Gashahn zu schliessen, damit keine Luft eingesaugt wird. Das Wasserstandsrohr *g* zeigt, wie weit die Gasfüllung vorgeschritten ist. Nach Unterbrechung der Operation werden sämmtliche Hähne geschlossen.

Soll das Sauerstoffgas mit hohem Druck (8 bis 10 cm Quecksilbersäule) ausströmen, wie dies z. B. bei der Herstellung des Knallgasgebläses wünschenswerth ist, so sind die Hähne *a* und *b* voll zu öffnen; oftmals wird die vermehrte Wasserzuleitung noch durch ein zweites weiteres Rohr ermöglicht, welches ebenso wie das erste in der Nähe des Auditoriums oder in diesem selbst hergeführt ist; beide Röhren sind dann mit Hähnen versehen, durch deren Oeffnen ein beliebiger Druck hergestellt werden kann. Die Gasableitungsröhre ist dann ebenfalls an demselben Orte vorbeizuleiten und ein offenes Quecksilbermanometer daselbst anzubringen, welches den herrschenden Druck erkennen lässt. In der Regel genügt ein Druck gleich dem einer 4 bis 5 cm hohen Quecksilbersäule.

Nach Deville und Debray giebt es Materialien zur Gewinnung von Sauerstoffgas, welche das Gas weit billiger liefern, als das chlorsaure Kalium, ja selbst noch billiger, als der Braunstein. Die Anwendung dieser Materialien erfordert indess besondere Anlagen, sie sind deshalb nur mit Vortheil zu benutzen, wenn es sich um eine oft wiederholte Bereitung sehr bedeutender Mengen des Gases für technische Zwecke handelt. Es wird ausreichen, das Folgende darüber zu sagen, in Bezug auf das Specielle aber auf die Abhandlung von Deville und Debray [1]) zu verweisen, wo auch die Vorrichtungen zur Bereitung grosser Quantitäten von Sauerstoffgas aus Braunstein ausführlich beschrieben sind.

Schwefelsaures Zink (Zinkvitriol), vollkommen ausgetrocknet, zerfällt beim Glühen in Zinkoxyd, das zurückbleibt, in Schwefligsäuregas und Sauerstoffgas, welche entweichen; $ZnSO_4$ geben ZnO und SO_2 und O. Man wendet zum Erhitzen des Salzes grosse Röhren (Retorten) aus feuerfestem Thon an. Das auftretende Gas lässt man durch ein Waschgefäss gehen, worin sich Wasser, Kalkmilch oder Natronlauge befinden, von denen das Schwefligsäuregas weggenommen wird. Was die Grösse des Waschgefässes betrifft, so mag bemerkt werden, dass 1 Liter Wasser etwa 50 Liter Schwefligsäuregas absorbirt. 1 Kilo ausgetrocknetes Salz liefert ungefähr 68 Liter Sauerstoffgas.

Die concentrirte Schwefelsäure des Handels, welche wesentlich

[1]) Ann. chim. phys. **61**, 97; **66**, 375; Dingl. pol. J. **159**, 50; **162**, 120.

Schwefelsäurehydrat: SO_4H_2, enthält, zerfällt bei Rothglühhitze ebenfalls und zwar in Wasser, Schwefligsäuregas und Sauerstoffgas; SO_4H_2 geben H_2O und SO_2 und O. Man lässt die Säure in einem dünnen Strahle in eine irdene rothglühende Retorte fliessen, worin sich Ziegelsteine oder Stücke von metallischem Platin befinden. Das austretende Gemenge von Wasserdampf, Schwefligsäuregas und Sauerstoffgas passirt eine Röhre, welche durch kaltes Wasser gekühlt wird, in dieser verdichtet sich der Wasserdampf, dann wird aus ihm das Schwefligsäuregas entfernt, wie es vorhin angegeben worden. $2^1/_2$ Kilo Schwefelsäure geben etwa 250 Liter Sauerstoffgas.

Am einfachsten würde man natürlich den Sauerstoff aus der Luft erhalten können, indem man den Stickstoff daraus wegnähme. Ein directes Mittel hierzu giebt es allerdings nicht, doch sind in neuerer Zeit indirecte Wege aufgefunden worden, nach denen es gelingt, auf einfache Weise Sauerstoff aus der Luft zu erhalten. Wir haben früher gesehen, dass Quecksilberoxyd in höherer Temperatur den Sauerstoff entlässt; da nun Quecksilber, wenn man es längere Zeit hindurch bei einer Temperatur von etwa 300° C. an der Luft erhitzt, Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, sich in Oxyd verwandelt, so könnte man glauben, dass durch Erhitzen von Quecksilber, behufs der Umwandlung in Oxyd, und nachheriges Glühen des entstandenen Oxyds, Sauerstoff ausserordentlich billig zu erhalten sein würde. Dem ist indess nicht so; die Oxydation des Quecksilbers erfolgt äusserst langsam, viel zu langsam für die Brauchbarkeit des Verfahrens. — Besser schon steht es mit dem Oxyde des Metalls Barium, dem Baryt. Erhitzt man Baryt, in Stücken, in einer Röhre bis zum mässigen Rothglühen, indem man Luft durch die Röhre leitet, so nimmt er mit Leichtigkeit Sauerstoff aus der Luft auf und verwandelt sich in Superoxyd (aus BaO wird BaO_2). Unterbricht man dann den Luftstrom und erhitzt man die Röhre etwas stärker, am besten in einem Strom von Wasserdampf, so entlässt das Superoxyd den aufgenommenen Sauerstoff wieder und man erhält reines Sauerstoffgas, das in einem Gasbehälter aufgefangen werden kann. Wird hierauf, sobald die Sauerstoffentwickelung zu Ende, die Temperatur der Röhre etwas gemässigt und von Neuem Luft hindurch geleitet, so entsteht abermals Superoxyd, das wieder bei stärkerem Erhitzen Sauerstoff liefert u. s. w. Um hierbei das Zusammensintern des Baryts zu verhindern, wird etwas Kalk oder Magnesia hinzugesetzt. 75 g Baryt liefern so bei jeder Operation 4 bis 5 l Sauerstoff. Es war Boussingault [1]), welcher den Baryt für den fraglichen Zweck empfahl. Gondolo [2]) verbesserte diese Methode 1868, indem er statt Porcellanrohre eiserne, die innerlich durch Magnesia, äusserlich durch Asbest geschützt waren, anwandte. Gleichzeitig setzte er dem Baryt ausser Magnesia noch etwas mangansaures Kalium zu.

Für manche Verwendungen des Sauerstoffs ist es nicht durchaus nothwendig, ganz reines Sauerstoffgas zu haben, sondern es genügt Sauerstoffgas, dem noch Stickgas beigemengt ist, es genügt also, wenn man so sagen darf, eine Luft, welche sauerstoffreicher ist, als gewöhnliche Luft. So erhält man

1) Comp. rend. 32, 261 und 821; J. pr. Chem. 52, 480, 53, 313; Dingl. pol. J. 120, 120 und 416.

2) Comp. rend. 66, 488.

durch Glühen von Baryumnitrat ($Ba(NO_3)_2$) ein Gas, das ungefähr aus $^2/_3$ Sauerstoffgas und $^1/_3$ Stickgas besteht (Deville und Debray). Ein Gemenge von 1 Thl. Natriumnitrat und 2 Thln. völlig trocknem Zinkoxyd liefert beim Glühen ein Gas, worin ungefähr 60 Proc. Sauerstoffgas enthalten sind. Die Salpetersäure, welche gleichzeitig resultirt, nimmt man in einem Zwischengefässe durch den Glührückstand weg, der dadurch wieder brauchbar für die Operation wird (Webster, Pepper[1]). Nachdem Boussingault einmal im Baryt einen technisch zu verwerthenden Sauerstoffüberträger erkannt hatte, war es das Bestreben der Chemiker, noch leichter erregbare und ausgiebigere aufzufinden. Mallet schlug, gestützt auf Arbeiten von Vogel[2]), als Sauerstoffübertrager das Kupferchlorür vor[3]). Dieses geht in einem Dampfstrom bei 100 bis 200° in Oxychlorid über, das beim Erhitzen auf 400° allen Sauerstoff abgiebt. 1 Kg Kupferchlorür lieferte 28 bis 30 l Sauerstoffgas. Bei Versuchen im Grossen konnten in einer Operation aus 100 Kg Kupferchlorür 3 bis $3^1/_2$ cbm Sauerstoff gewonnen werden. Da solcher Operationen 4 bis 5 täglich ausführbar sind, können mit 200 bis 300 Kg. Kupferoxychlorid 15 bis 18 cbm Sauerstoff täglich erhalten werden.

Alle diese Methoden traten aber gegen die von Tessié du Motay[4]) in den Hintergrund. Schon Mitscherlich hatte gefunden, dass Braunstein mit Natriumhydrat erhitzt Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und sich mangansaures Natrium und Wasser bilden:

$$4\,NaOH + 2\,MnO_2 + 2\,O = 2\,Na_2MnO_4 + 2\,H_2O.$$

Mangansaures Natrium zerfällt aber bei dunkler Rothgluth im überhitzten Dampfstrom in Natriumhydrat, Mangansesquioxyd und freien Sauerstoff:

$$2\,Na_2MnO_4 + 2\,H_2O = 4\,NaOH + Mn_2O_3 + 3\,O,$$

und das Mangansesquioxyd mit dem Natronhydrat im Luftstrom erhitzt, gibt wieder mangansaures Natrium. Tessié du Motay war es, der diesen Process zu einem immer wirksamen und technisch leicht ausführbaren gestaltete. Bothe[5]) berichtet, dass eine Schmelze aus 60 Thln. trocknem kohlensaurem Natrium mit 40 Thln. 95procentigem Mangansuperoxyd der Analyse nach 74·62 mangansaures Natrium enthielt, und dass 40 Kg dieser Substanz, welche der Berechnung nach 2036 cbdm Sauerstoffgas geben sollte, ihm wirklich 1800 cbdm oder 90 Procent der theoretischen Ausbeute lieferte. Er empfahl das Verfahren als leicht ausführbar. Die genauesten Nachrichten über dasselbe hat Pourcel[6]) gegeben. Nach ihm wendet Tessié du Motay als Retorten gusseiserne Ellipsoide an, die horizontal neben einander liegen und parallel ihrer Achse durch einen Rost in zwei ungleiche Abtheilungen getheilt sind. Ueber dem Rost sind in jeder Retorte 350 Kg mangansaures Natrium, resp. das reducirte Gemenge von Natron und Braun-

1) Ding. pol. J. **167**, 39.
2) Wagn. Jahresb. 1861, 177.
3) Compt. rend. **64**, 226; **66**, 349.
4) Institut 1868, 48; Dingl. pol. J. **186**, 230.
5) Ztschr. d. Vereins deutsch. Ing. 1867, 334.
6) *Memoires de la Société des Ingénieurs Civils.* Paris 1873. Ich folge hier ganz dem Bericht von A. Oppenheim in Hoffmann's Bericht über die Entwickl. der chem. Industrie während des letzten Jahrzehnts 1, 9.

stein so ausgebreitet, dass seine Dicke 0·60 m und der leere Raum über und unter der Masse möglichst unbeträchtlich ist. In Comines, wo fünf derartige Retorten zur Anwendung kommen, betrug die tägliche Production 140 cbm Sauerstoff mit einem Aufwand von 450 Kg Kohle zur Heizung der Retorte und 150 Kg für die Dampfmaschine. Die Luft wird mittelst eines Gebläses unter einem Druck von 3 bis 4 cm Quecksilbersäule durch ein Blechgefäss mit Aetzkalk geleitet, um der Luft die Kohlensäure zu entziehen und darauf von oben in die Retorte geführt. Die richtige Temperatur der letzteren kann durch ein mit einem eisernen Stopfer verschliessbares Loch beobachtet werden. Die Luft giebt hierbei nur etwa die Hälfte ihres Sauerstoffs ab, so dass für 1 Vol. Sauerstoff 10 Vol. Luft durchgeführt werden müssen, deren Rückstand in die Atmosphäre entweicht. Ist nach 5 Minuten die Wiederbelebung der reducirten Schmelze vollendet, so wird mit Hülfe eines dreifach durchbohrten Hahnes der Luftstrom unterbrochen und 5 Minuten lang überhitzter Dampf übergeleitet, während gleich darauf das unterhalb des Rostes austretende Gas in Condensatoren übergeführt wird. Hier befreit ein herabfallender feiner Regen kalten Wassers den Sauerstoff von Dampf und er tritt unter dem Druck einer 8 bis 10 cm hohen Wassersäule in den Gasometer ein. So wechseln Reduction und Oxydation in 5 Minuten langen Intervallen mit einander ab. Erst nach 6 Stunden ist man genöthigt, zur vollständigen Wiederbelebung der Schmelze eine Stunde lang atmosphärische Luft darüber zu leiten; denn die Menge des gelieferten Sauerstoffs sinkt in 5 bis 6 Stunden auf die Hälfte oder selbst ein Drittel der ursprünglichen Menge herab. Durch einen Strom von Wasserdampf werden die Retorten zunächst von atmosphärischer Luft befreit, bevor die Communication mit dem Gasometer geöffnet wird. Meistens beträgt die Stickstoffmenge des für die Praxis producirten Sauerstoffs 10 bis 15 Procent. Die Zusammensetzung der Schmelze entspricht 2 Molecülen NaOH, 1 Molecül MnO und $^1/_5$ Molecül Kupferoxyd, welch letzteres mit dazu dient, die Masse zu zertheilen und sie dem Einfluss des Dampfes und der Luft zugänglicher zu machen. Der Cubikmeter 90procentigen Sauerstoffs kostet nach diesem Verfahren 15 bis 30 Centimen.

Nächst dem Tessié du Motay'schen Verfahren ist das von Mallet für die Praxis von der grössten Wichtigkeit und auch theoretisch von Interesse.

Mallet[1]) stützt sein Verfahren auf die Eigenschaft des Wassers, dass es, wenn atmosphärische Luft durch dasselbe hindurch geleitet oder gar gepresst wird, einen grösseren Antheil von dem Sauerstoff zurückhält, als von dem Stickstoff der Luft. Wiederholt man dieses Hindurchpressen von in Wasser angesammelter sauerstoffreicher gewordener Luft in anderem Wasser, so vermehrt sich der Sauerstoffgehalt in diesem wieder etwas und so bei jedem neuen Durchtreiben, bis man zuletzt nach etwa achtmaligem Hindurchpressen derselben Luftmenge fast nur ganz reinen Sauerstoff erhält. Setzt man den Absorptions-Coefficienten des Sauerstoffs = 0·046, den des Stickstoffs = 0·025[2]), so ist das Volumverhältniss der aus der Luft absorbirten Gase 0·79 . 0·025 = 0·0197 N und 0·046 . 0·21 = 0·0097 O,

[1]) Dingl. pol. J. **199**, 113.
[2]) Dieselben sind in Wirklichkeit beide etwas kleiner.

da die Gase proportional ihrem partiären Druck absorbirt werden und die Luft auf 79 Vol. Stickgas 21 Vol. Sauerstoff enthält. Die im Wasser absorbirte Luft enthält also in einem Volum 0·67 N und 0·33 O. Lässt man nun den nicht absorbirten Stickstoff entweichen und das absorbirte sauerstoffreichere Gasgemenge aus dem Wasser austreten und noch einmal zur Absorption gelangen, so ergiebt die Multiplication der beiden Absorptionscoefficienten mit dem Volumverhältniss 0·67 N : 0·33 O, dass das jetzt aufgenommene Gasgemenge die Zusammensetzung 0·525 N : 0·625 O, eine vierte 0·25 N : 0·75 O; eine fünfte auf 0·15 N : 0·85 O. Jetzt enthält also das Gas nur noch 15 Procent Stickgas, hat also die nämliche Zusammensetzung wie das Gas nach Tessié du Motay's Methode. Nach der achten Absorption ist das aufgenommene Gas fast reiner Sauerstoff (0·973 O und 0·027 N).

Auch wenn Luft durch eine feine Spalte in einer Kautschukplatte aufgesogen wird, tritt nach Graham's [1]) Untersuchungen über das Ausströmen der Gase aus feinen Oeffnungen eine Concentrirung des Sauerstoffs ein. In der so aufgesogenen Luft ist das constante Verhältniss von 41·6 Proc. O und 58·4 Proc. N. Diese Methode hat jedoch nach Deville [2]) keinen industriellen Werth, da die zum Aufsaugen nöthige Zeit zu lang ist.

Nachdem wir so die Darstellung des Sauerstoffs ausführlich kennen gelernt haben, wenden wir uns zur näheren Besprechung eines schon vorher erwähnten speciellen Falles der Oxydation, der Verbrennung.

Der Verbrennungsprocess, der Process der energischen chemischen Vereinigung des Sauerstoffs mit brennbaren Körpern, ist ein so wichtiger Process, weil er die hauptsächlichste Quelle von Wärme und Licht ist. Von allen chemischen Processen wird allein die Verbrennung in der Regel nicht ausgeführt, um die dabei entstehenden Producte, die entstehenden Sauerstoffverbindungen, zu benutzen, sondern um die Erscheinungen, von denen sie begleitet ist, die Wärme und das Licht, hervorzurufen und zu verwenden. Es ist deshalb gerechtfertigt, diesen wichtigen Process noch näher zu betrachten.

Das Vereinigungsstreben zwischen den brennbaren Körpern und Sauerstoff wird durch Erhitzen derselben sehr erhöht und zeigt sich in der Regel erst in höherer Temperatur. Um daher Verbrennung zu veranlassen, ist es gewöhnlich erforderlich, dass der brennbare Körper bis zu einem gewissen Grade erhitzt werde. Dies Erhitzen bis zu der Temperatur, bei welcher er verbrennt, wird das Anzünden genannt. Der Grad von Wärme, bis zu welchem man erhitzen muss, wenn sich der brennbare Körper entzünden soll, ist nach der Natur und Beschaffenheit der Körper sehr verschieden, liegt aber gewöhnlich weit unter der Temperatur, welche während der Verbrennung entsteht, so dass der brennbare Körper, wenn er einmal entzündet ist, sich heiss genug erhält, um fortzufahren zu verbrennen. Die bei dem Verbrennen von einem Theile des brennbaren Körpers freiwerdende Wärme reicht aus, um einen anderen Theil des Körpers hinreichend stark zu erhitzen, damit auch dieser verbrenne. Hierbei kann man den Unterschied zwischen blossem Glühen und wirklichem Verbrennen erkennen. Ein Ziegelstein, den man zum Glühen er-

1) Compt. rend. 63, 471.
2) Wagn. Jahresber. 1867, 216.

hitzt hat, hört sehr bald auf zu glühen, wenn man ihn aus dem Feuer herausnimmt, in welchem man ihn erhitzt hat, er trägt nicht das Mittel in sich, sich auf der hohen Temperatur zu halten, und man findet ihn nach dem Abkühlen unverändert. Glühende Kohlen dagegen fahren unter günstigen Umständen fort zu glühen, wenn Sauerstoff oder Luft zutreten kann und verschwinden nach und nach.

Körper, welche nur wenig erhitzt zu werden brauchen, damit sie anfangen zu brennen, nennt man leicht entzündliche Körper; Körper, welche zur Entzündung eine hohe Temperatur erfordern, schwer entzündliche. Phosphor entzündet sich schon bei 60° C.; er fängt an zu brennen, wenn man ihn mit einem erwärmten Glasstabe berührt. Kohle muss weit stärker erhitzt werden, damit sie anfange zu verbrennen. Manche Körper entzünden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, also ohne dass man nöthig hat, sie anzuzünden; man nennt sie deshalb selbstentzündliche Körper. Eine Verbindung des Phosphors mit Wasserstoff entzündet sich schon unter dem Gefrierpunkte des Wassers. Sehr feine Zertheilung eines brennbaren Körpers macht denselben bisweilen selbstentzündlich, weil die Berührungspunkte mit dem Sauerstoff durch die Zertheilung sehr vermehrt werden. Tröpfelt man z. B. eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff auf Fliesspapier, so bleibt nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs der Phosphor so fein zertheilt zurück, dass er sich von selbst entzündet. Fein zertheilte Metalle und andere brennbare Körper verglimmen ebenfalls bisweilen von selbst (Pyrophore).

Wird einem angezündeten Körper die bei seiner Verbrennung freiwerdende und zum Fortbrennen nothwendige Wärme entzogen, so muss derselbe verlöschen, ja selbst sehr brennbare Körper lassen sich nicht einmal entzünden, wenn sie sich auf sehr guten Wärmeleitern befinden. Eine glühende Kohle fährt fort zu brennen, wenn man sie auf Asche legt, sie erlischt, wenn sie auf ein Metallblech gelegt wird. Das gute Leitungsvermögen des Metalls entzieht der Kohle die zum dauernden Verbrennen erforderliche Wärme. Weingeist ist leicht am Dochte einer Spirituslampe zu entzünden, auch leicht zu entzünden, wenn er in einem dünnen metallenen Schälchen sich befindet; er kann nicht entzündet werden, wenn er auf eine kalte Metallplatte gegossen ist. Das aus einem Gasbrenner ausströmende Leuchtgas lässt sich weit über der Ausströmungsöffnung des Brenners entzünden, und die Verbrennung pflanzt sich bis zur Oeffnung des Brenners fort. Hält man aber ein Drahtnetz (feines Drahtgewebe) (Fig. 26) etwa einen Zoll hoch über die Oeffnung des Brenners, so dass der Gasstrom durch das Drahtgewebe hindurchgeht und zündet man nun das Gas über dem Gewebe an, so pflanzt sich die Verbrennung nicht unterhalb des Gewebes fort. Durch das metallische Gewebe wird nämlich die Flamme so weit abgekühlt, dass sie das Gas unterhalb des Gewebes nicht zu entzünden vermag. Auf diesem Princip beruht auch die Davy'sche Sicherheitslampe (Fig. 27). Dieselbe besteht aus einer kleinen Oellampe, die von einem aus Drahtnetz gebildeten Cylinder umschlossen ist. Durch die Maschen des Drahtnetzes können die Verbrennungsproducte entweichen, aber die Flamme kann nicht durchschlagen. Diese Lampe dient hauptsächlich für Arbeiter in Steinkohlenbergwerken. In diesen strömt häufig Methan (CH_4, Grubengas) aus, das mit Luft gemischt beim Entzünden heftig explodirt (schlagende Wetter). In der Davy'schen

Lampe gelangt das Gemisch aber nur innerhalb derselben zur Verbrennung. Natürlich muss man dafür sorgen, dass nicht durch Zug die Lampe nach einer Stelle des Drahtnetzes getrieben und das Drahtnetz so erhitzt

Fig. 27.

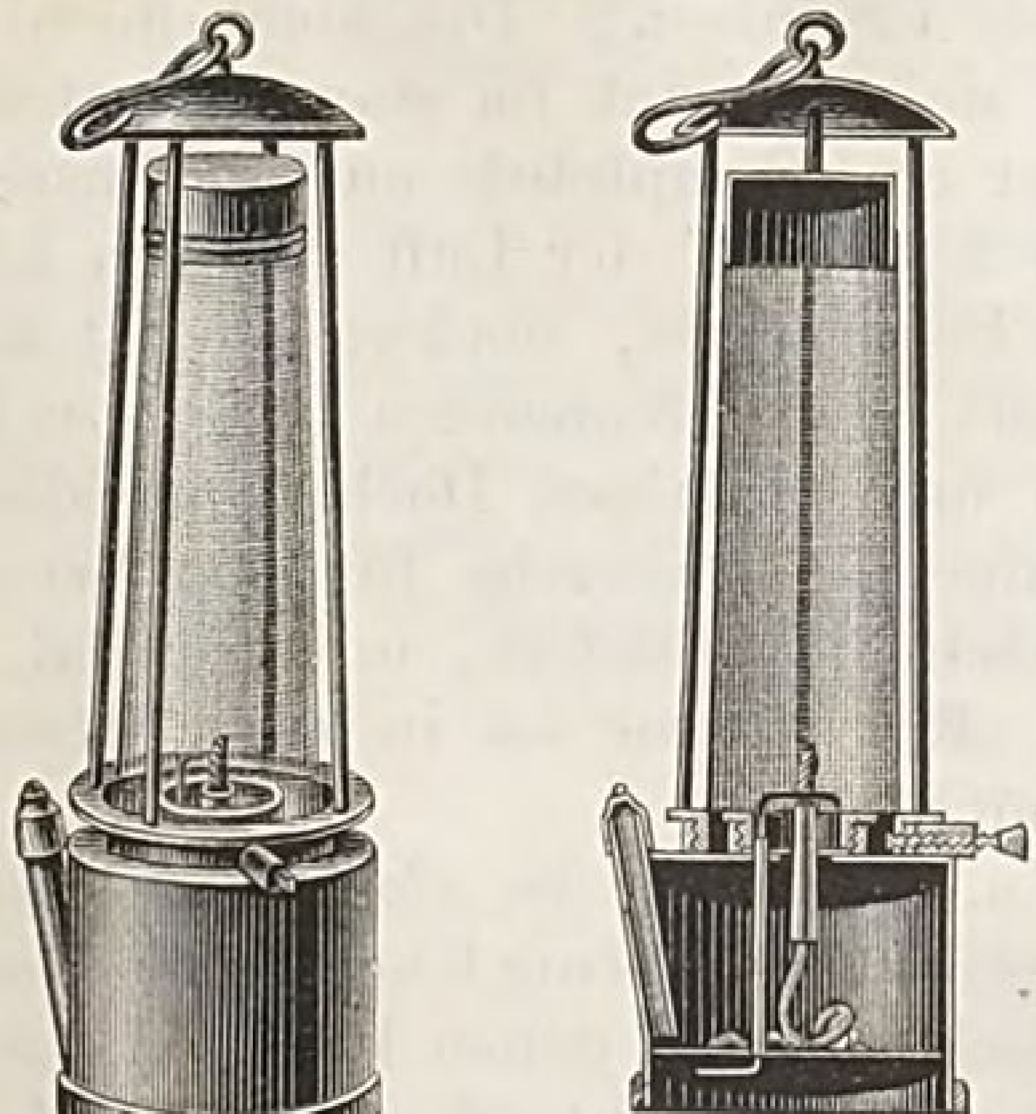
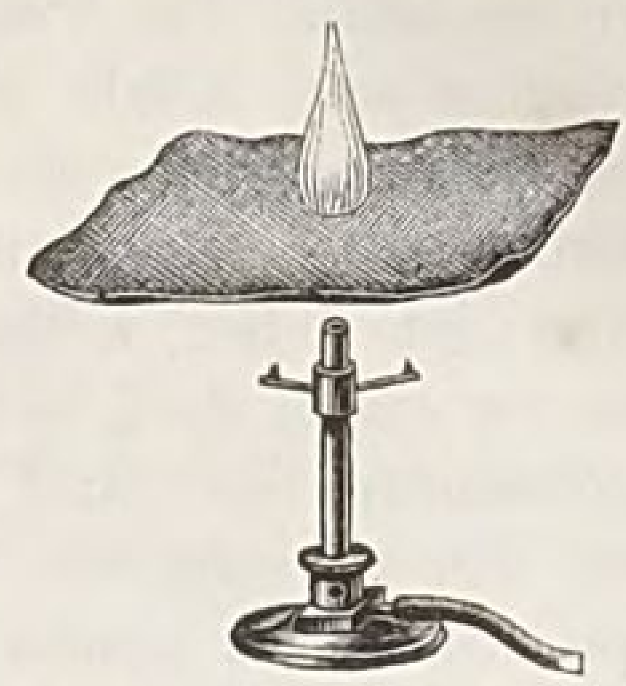


Fig. 26.



wird. Auch durch heftige Lufterschütterung, z. B. durch eine Sprengung, kann die Flamme durch das Drahtnetz hindurchgetrieben werden. Es sind dadurch schon schwere Unglücksfälle herbeigeführt.

Bei der Verbrennung der Körper zeigt sich entweder eine Flamme, oder aber es zeigt sich keine Flamme, die Körper erglühen nur, sie verglimmen.

Fig. 28.

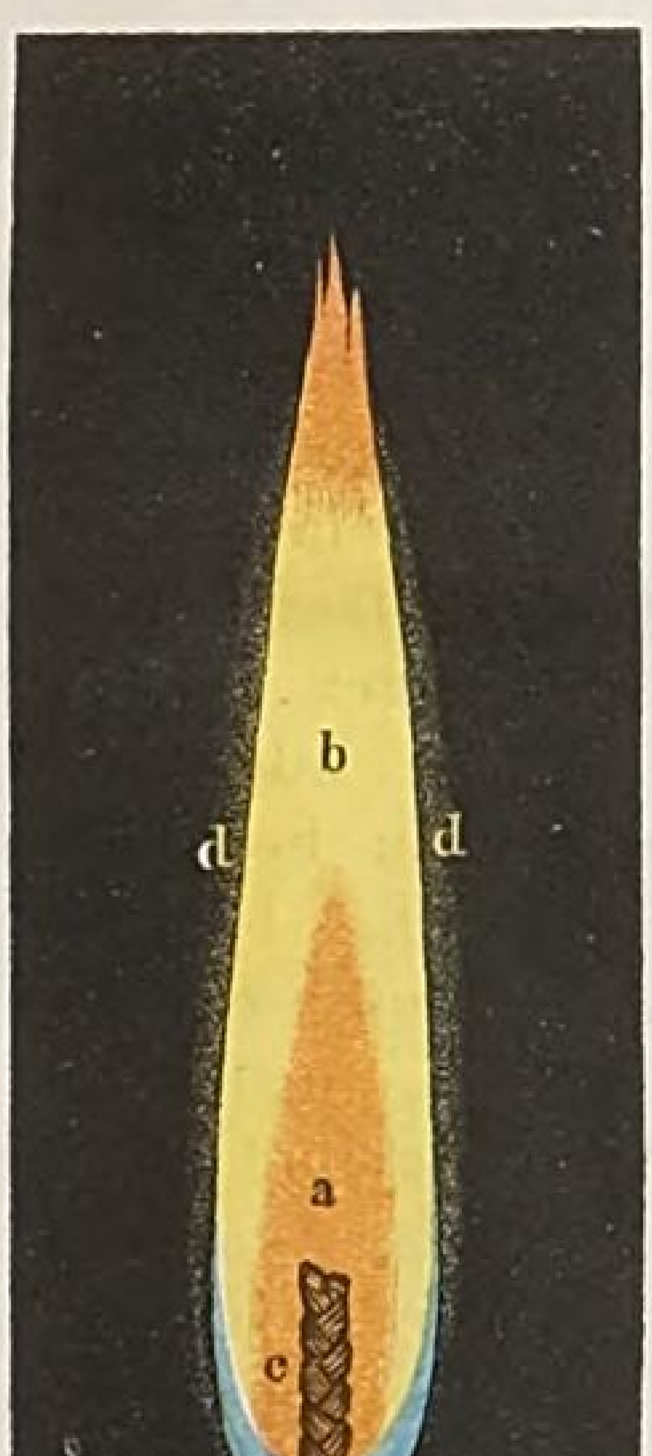
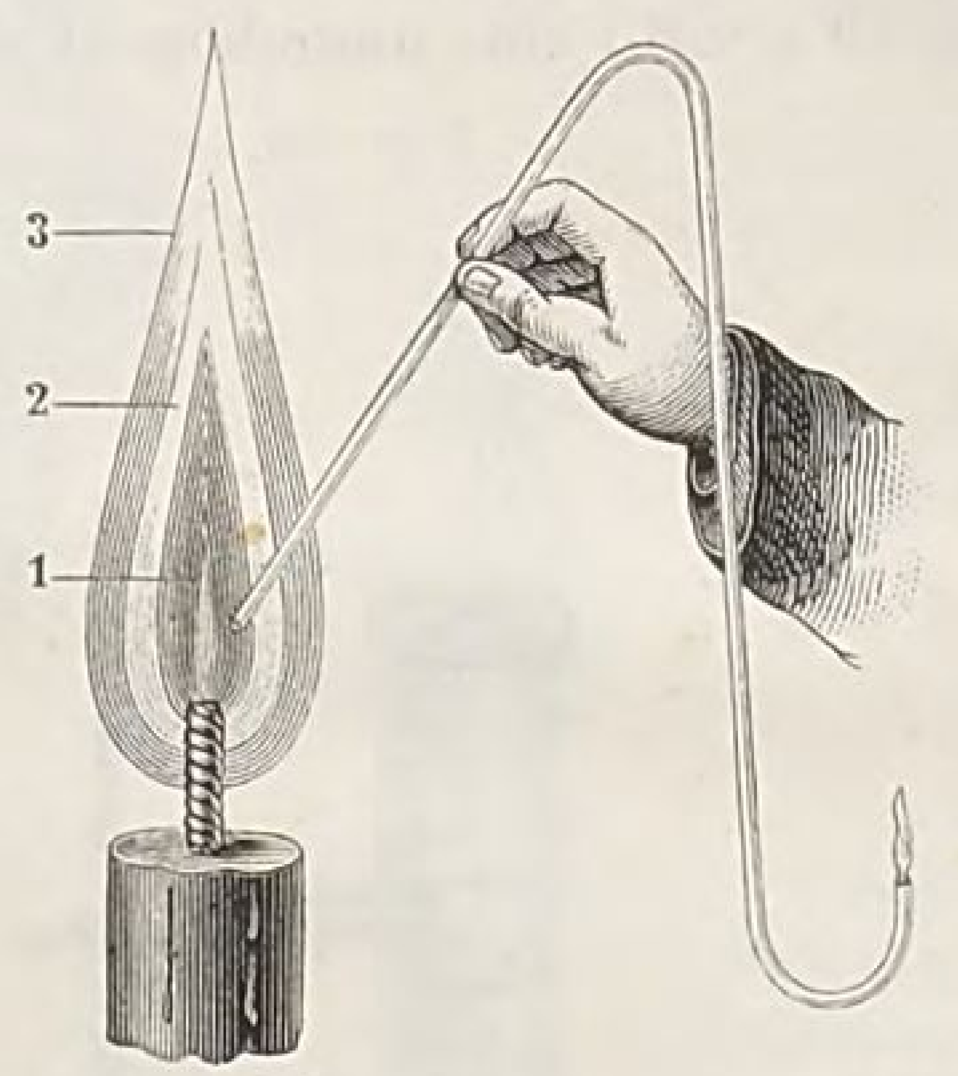


Fig. 29.



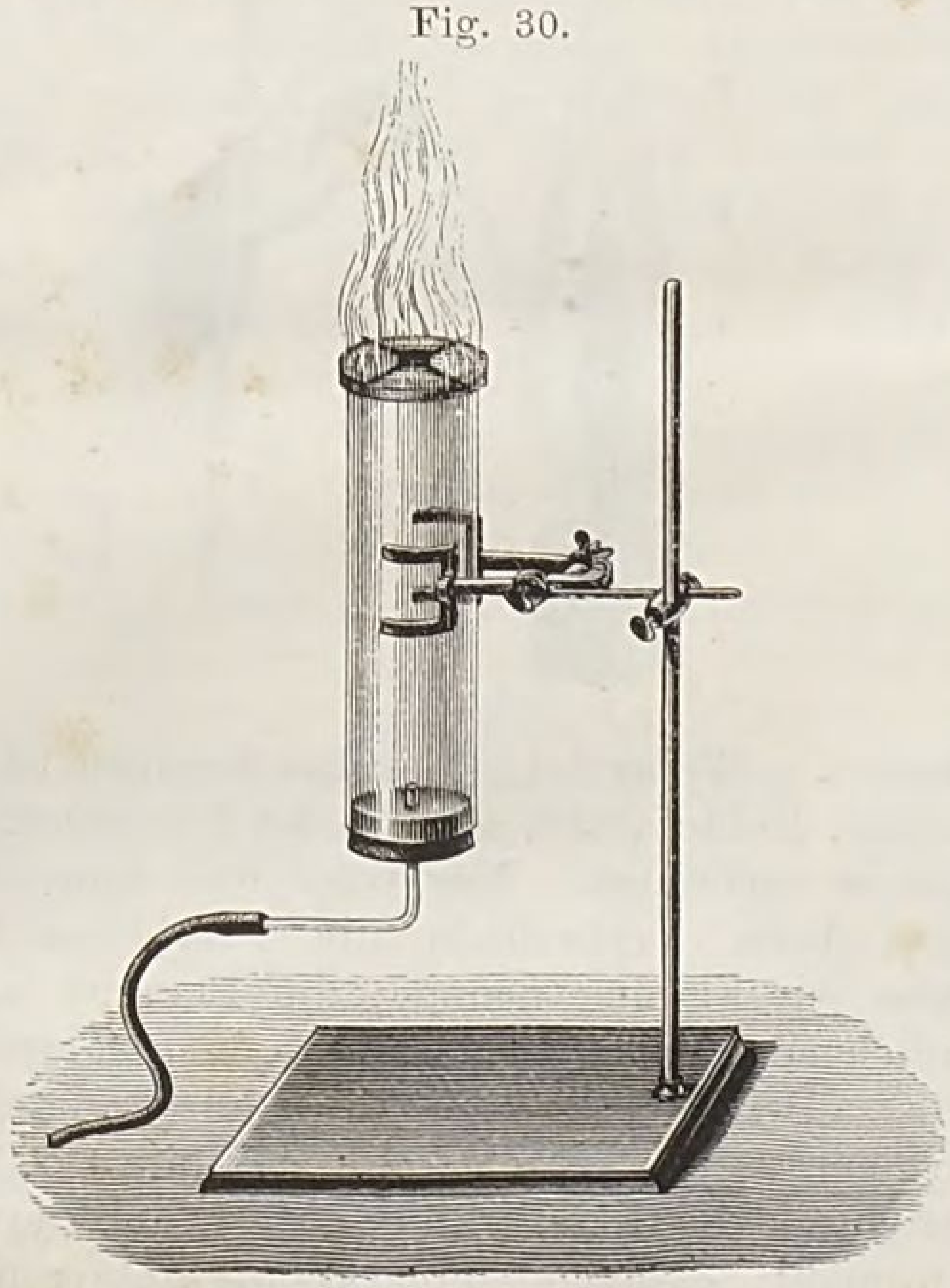
Weingeist, Phosphor brennen mit Flamme, Kohle glüht, eben so der Eisendraht, wenn er verbrennt. Nur Gase und Dämpfe zeigen beim Verbrennen die Erscheinung, welche wir Flamme nennen; die Flamme ist nämlich eine brennende Gassäule oder Dampfsäule. Beim Verbrennen des angezündeten Phosphors wird der noch unverbrannte Phosphor durch die Hitze nach und nach in Dampf verwandelt; es steigt eine Dampfsäule auf, diese verbrennt, keineswegs der starre Phosphor. Nicht der flüssige Weingeist verbrennt

in einer Spirituslampe, sondern der Weingeistdampf. Die Flamme des Holzes, der Kerzen, wird von dampfförmigen und gasförmigen Zersetzungsproducten gebildet. Nehmen brennbare Körper beim Verbrennen nicht Dampfgestalt an, oder geben sie dabei keine gasförmigen Zersetzungsproducte, so erscheint das Verbrennen als Erglühen. Die nicht flüchtige, nicht verdampfbare Kohle glüht nur, sie verbrennt im starren Zustande.

Begreiflich kann ein Gasstrom oder eine Dampfsäule nur am äusseren Saume verbrennen, weil nur hier der Sauerstoff der Luft zutreten kann. Die Flamme ist daher keine massive Feuermasse, sondern sie ist hohl, wenn man so sagen darf, sie besteht aus einer brennenden Hülle, welche das unverbrannte Gas und resp. den unverbrannten Docht umschliesst. Der Docht einer einfachen Spirituslampe (man versehe für den Versuch die Lampe mit einem neuen Dochte) steht unverändert, unverbrannt, in der Flamme und bleibt unverändert. Ein Körper ist in einer Flamme vollkommen gegen Verbrennung geschützt.

Eine leuchtende Flamme (Fig. 28 a. v. S.), z. B. die einer Stearinkerze, besteht daher aus drei Theilen: aus einer äusseren, wenig leuchtenden blauen Hülle, in welcher die Oxydation energisch vor sich gehen kann, da Sauerstoff von allen Seiten hinzutritt, aus einem leuchtenden Hohlkegel, in welchem unvollständige Verbrennung vor sich geht und aus einem inneren dunkeln Kegel von unverbranntem Gas. Es war Davy, welcher dies zuerst feststellte. Von dem Vorhandensein unverbrannten Gases kann man sich leicht dadurch überzeugen, dass man in den dunkeln Kegel (Fig. 29 a. v. S.) eine umgebogene oben und unten offene Glasröhre hineinhält. Es steigt dann das unverbrannte Gas in dem Rohr auf und lässt sich an dem oberen Ende entzünden.

Fig. 30.

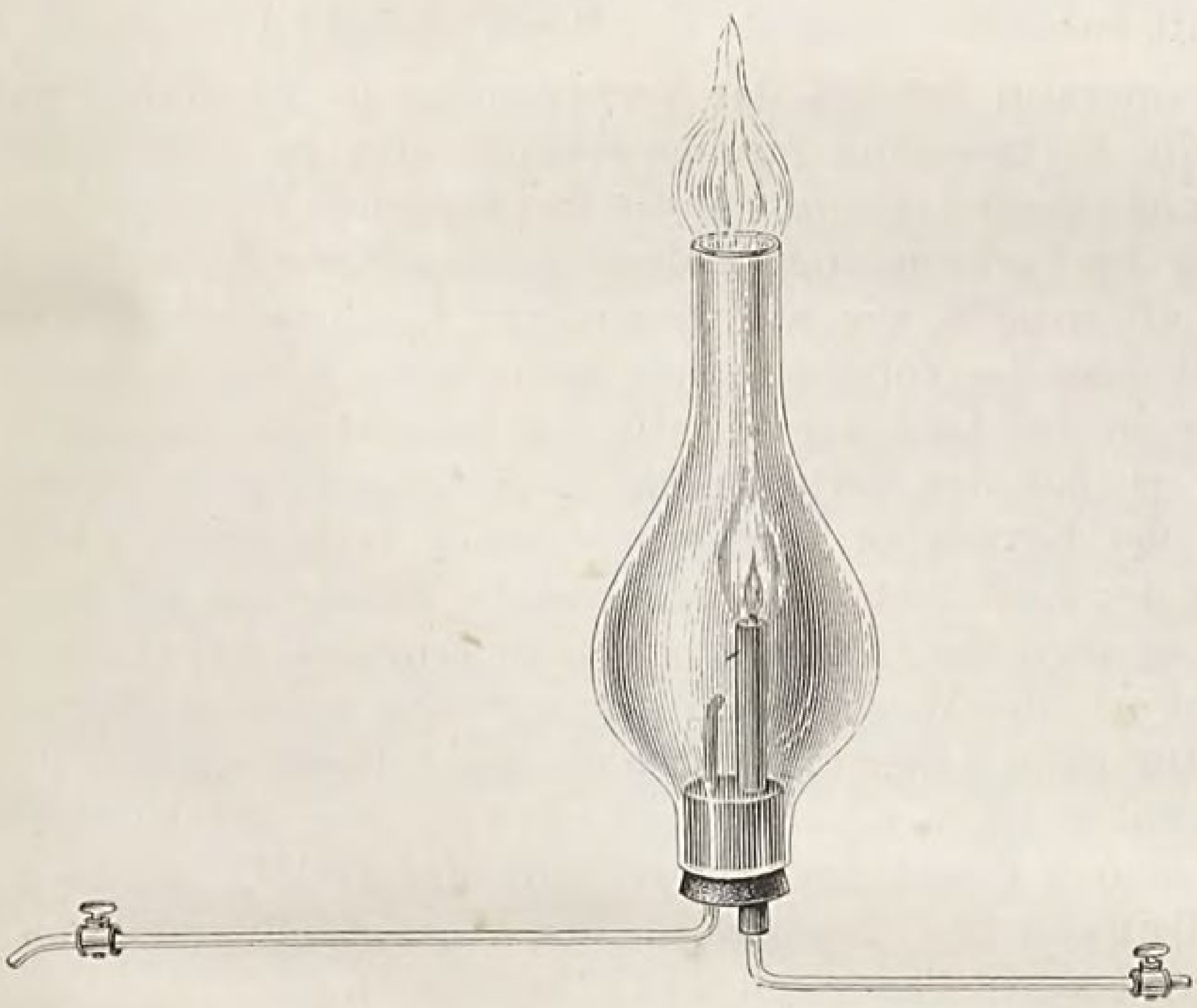


Dass in dem inneren Theil der Flamme keine Verbrennung stattfindet, lässt sich leicht dadurch zeigen, dass leicht entzündliche oder explosive Körper darin keine Veränderung erleiden. Fig. 30 zeigt die Anordnung eines hierzu dienenden Versuchs. Ein 5 cm weiter Glascylinder (Cylinder für Argandgaslampen) wird unten mit einem Kork, der ein mit der Gasleitung verbundenes Glasrohr trägt, verschlossen und oben mit einer Kappe von feinem Drahtnetz bedeckt. Auf die Mitte des letzteren bringt man ein kleines Häufchen gekörnten Schiesspulvers, wobei Sorge zu tragen, dass dasselbe keine zu grosse Fläche bedeckt und nicht Körnchen seitlich zerstreut werden, da diese sonst vom Flammenmantel getroffen und leicht alles Pulver in Brand

setzen würden. Man lässt dann das Gas austreten und entzündet dasselbe, wenn die Luft aus dem Cylinder ausgetrieben ist, in der Weise, dass man den Fidibus nicht seitlich, sondern von oben herab dem Drahtnetz nähert. Das Pulver wird dann nicht entzündet, trotzdem es von der Gasflamme umspielt wird. Verkleinert man jedoch die Flamme, so berührt sie schliesslich mit ihrer heissen Spitze das Pulver, und es tritt augenblickliche Verpuffung ein.

Da die eigentliche Verbrennung nur an der Grenze von Luft und entwickeltem Gas stattfindet, so lässt sich natürlich ebenso gut behaupten, dass die Luft als dass das Gas brennt. In einer Atmosphäre von brennbarem Gas würde sich also Luft oder Sauerstoff entzünden lassen. Dies lässt sich durch einen einfachen Vorlesungsversuch leicht zeigen (Fig. 31). In die untere Oeffnung [1]) eines ausgebauchten Cylinders, wie er bei

Fig. 31.



Petroleumlampen gebraucht wird, ist ein zweifach durchbohrter Kork eingepasst, in welchem ein Glasrohr von ungefähr 2 bis 3 mm Oeffnung und in einer Entfernung von 5 bis 6 mm von demselben ein Metallrohr (am besten ein Korkbohrer) von 12 mm Oeffnung befestigt ist. Die Glasröhre ist oben zur Spitze ausgezogen, mit der Gasleitung verbunden und das ausströmende Gas so regulirt, dass die Flamme etwa 2 bis 3 Zoll Höhe besitzt. Stülpt man nun über die brennende Flamme den gut passenden Cylinder und dreht den Gashahn vollends auf, so erlischt die Gasflamme, während die durch den erzeugten Zug einströmende Luft mit schöner, wenig leuchtender Flamme weiterbrennt. Zündet man das aus der oberen Cylinderöffnung, welche zweckmässig mit einer Schutzkappe von Kupferblech versehen ist, ausströmende Gas ebenfalls an, so hat man ausserhalb des Cylinders den umgekehrten Process, wie innerhalb desselben. Dreht man langsam den Gashahn zu, so verschwindet die Flamme an der

[1]) Wartha, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1871, 91.

Cylinderöffnung und die Luftflamme wandert zur Gasöffnung. Dieser Process kann mit grosser Sicherheit beliebig oft wiederholt werden. Es ist dabei zweckmässig, die ausgezogene Spitze des Gasleitungsrohres ganz wenig dem Luftbrenner beim Anzünden der Flamme zuzuneigen, während des Brennens sie jedoch davon abzukehren. Sehr instructiv ist es während des Brennens der Luftflamme unten durch das Metallrohr eine 2 mm weite Glasröhre, an welcher ein 2 cm hohes Flämmchen brennt, einzuführen. Dasselbe brennt in der Luftflamme weiter, während es verlöscht, wenn man das Rohr höher, also in die Leuchtgasatmosphäre hinein schiebt.

Statt Luft- und Leuchtgas kann man natürlich auch Sauerstoff und Wasserstoff anwenden, doch ist die Sauerstoffflamme ausserordentlich lichtschwach und es gelingt der Versuch nicht so einfach. Es haben dazu Kekulé [1]), J. Thomsen [2]) und K. Heumann [3]) geeignete Apparate beschrieben. J. Thomsen [4]) beschreibt auch eine Vorrichtung, um den Sauerstoff mit russender Flamme (im Benzoldampf) brennen zu lassen.

Die Temperatur ist bei der Verbrennung in Sauerstoff weit höher, theils weil die Verbrennung rascher erfolgt, also in derselben Zeit mehr Wärme entwickelt wird, theils weil die freiwerdende Wärme ausschliesslich zum Erhitzen des Verbrennungsproducts verwandt werden kann. Die atmosphärische Luft enthält, wie wir wissen, nur $^1/_5$ ihres Volumens Sauerstoffgas; ein und dasselbe Volumen eines brennenden Körpers ist also bei der Verbrennung in der Luft nur mit $^1/_5$ der Sauerstoffmenge in Berührung, mit welcher er bei der Verbrennung in Sauerstoffgas in Berührung ist, daher muss der Körper in letzterem rascher verbrennen. Bei der Verbrennung in der Luft hat die freiwerdende Wärme ausser dem Verbrennungsproducte auch die $^4/_5$ Stickstoffgas zu erhitzen, mit denen der Sauerstoff gemengt ist; die Wärme wird also auf eine grössere Masse vertheilt, die Temperatur kann daher nicht so hoch sein. Denn mit derselben Menge von Wärme, mit welcher man 1 Pfund eines Körpers auf 1000° C. erhitzen kann, kann man 5 Pfund des Körpers nur auf 200° C. erhitzen. So ist z. B. nach Bunsen die Temperatur der Wasserstoffflamme in der Luft 2024°, während sie in Sauerstoff 2844° beträgt [5]).

Die Theilnahme der atmosphärischen Luft an der Verbrennung gibt sich dadurch zu erkennen, dass man ein Feuer schwächen oder verlöschen kann, wenn man den Zutritt der Luft mässigt oder verhindert, und dass man es im Gegentheil beleben und verstärken kann, wenn man den Zutritt der Luft durch Blasen verstärkt. Am lebhaftesten brennt ein Feuer, am stärksten ist seine Hitze, wenn nicht weniger und nicht mehr Luft zutritt, als zur Verbrennung erforderlich ist. Tritt zuviel Luft zu, so wirkt der Ueberschuss nur abkühlend, denn er muss erhitzt werden, die Temperatur erniedrigt sich, die Verbrennung erfolgt dann so unvollständig, als wenn zu wenig Luft zugeleitet wird. Das Holz in einem Ofen brennt am lebhaftesten, wenn die kleine Zugthür geöffnet ist, beim Oeffnen der grossen Thür hört die lebhafte Verbrennung sogleich auf. Man erniedrigt im er-

1) Jahresber. f. Chem. 1869, 192. — 2) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 930. Vgl. auch Himes, Chem. News. **24**, 81. — 3) Anleitung zum Experimentiren S. 103. — 4) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 930. — 5) Pogg. Ann. **131**, 161. Es ist dies das Resultat von Versuchen. Die Rechnung ergab Bunsen für die Verbrennung in Luft 3259°, in Sauerstoff 8061°. (Gasometrische Methoden S. 254.)

forderlichen Falle die Temperatur eines Ofens weit rascher, indem man die grosse Thür des Ofens öffnet als indem man alle Zugöffnungen verschliesst.

Dass an der Verbrennung nicht die ganze atmosphärische Luft Theil nimmt, lässt sich ebenfalls leicht zeigen. Man befestige in der Mitte eines tiefen Tellers ein etwa 6 bis 8 Zoll langes Stück Wachsstock, zünde es an, stürze einen Glascylinder oder eine Glasglocke darüber, die man mit Natronlauge ausgeschwenkt hat (um die bei der Verbrennung der Kerze auftretende Kohlensäure wegzunehmen) und giesse Wasser auf den Teller, so dass die Luft des Cylinders resp. der Glocke von der äusseren Luft abgesperrt ist. Der Wachsstock wird nur kurze Zeit fortfahren zu brennen, dann verlöschen, und es wird bei erfolgender Abkühlung das Wasser im Cylinder in die Höhe steigen, die Stelle des verzehrten Sauerstoffs einnehmen. Die dann noch im Cylinder zurückbleibende Luft kann die Verbrennung nicht mehr unterhalten. Würde bei der Verbrennung die ganze Luft verbraucht, so müsste das Wasser nach beendeter Verbrennung des Wachsstockes den Cylinder ganz anfüllen.

Die gewöhnlichen Brennstoffe, die Heizmaterialien und Leuchtmaterialien, wie Holz, Kohlen, Torf, Oel, Wachs, Weingeist u. s. w., sind organische Substanzen und enthalten, wie fast alle solche Substanzen, die brennbaren Elemente: Kohlenstoff und Wasserstoff, welche, wenn sie verbrennen, stets Kohlensäuregas und Wasserdampf als Verbrennungsproducte geben. Hält man eine trockene Glasglocke über eine Flamme (Gasflamme, Spiritusflamme), so beschlägt sie sich mit Thau, indem der Wasserdampf sich daran verdichtet, und nimmt man eine mit Kalkwasser ausgespühlte Glocke, so zeigt sich die Entstehung von kohlensaurem Calcium ganz deutlich (Seite 29). Die heissen gasförmigen Verbrennungsproducte bilden mit dem ebenfalls heissen Stickstoffgase der zu Verbrennung verbrauchten Luft den heissen Luftstrom, welcher von den brennenden Körpern aufsteigt und in Folge dessen stets neue Luft dem brennenden Körper zuströmt (Zug). Brennbare Substanzen, welche starre, nicht flüchtige Verbrennungsproducte geben, können nicht fortfahren zu brennen, weil das Verbrennungsproduct sehr bald die Substanzen bedeckt und so den Zutritt der Luft hindert. Kohle verbrennt vollständig, bis auf eine Spur Asche, weil die an ihrer Oberfläche entstehende Kohlensäure in die Luft entweicht; bis zum Brennen erhitztes Zink hört sehr bald auf zu brennen, weil es sich mit Zinkoxyd überzieht. Glühend gemachtes Eisen kann in der Luft nicht fortfahren zu brennen, weil die Schicht von entstehendem Oxyde den Zutritt der Luft zu dem Metalle hemmt; bringt man den glühenden Eisendraht oder Stahldraht in Sauerstoffgas, so brennt derselbe fort, wie wir gesehen haben; die Temperatur ist hier so hoch, dass das entstehende Oxyd abschmilzt.

Die Leuchtkraft einer Flamme ist im Allgemeinen von der Natur des brennenden Gases und von der Temperatur desselben abhängig [1]). Davy stellte zuerst die auch jetzt noch richtige Ansicht auf, das Leuchten einer gewöhnlichen Flamme rühre davon her, dass sich in derselben fein ver-

[1]) Nach dem Kirchhoff'schen Gesetz ist das Verhältniss zwischen dem Ausstrahlungsvermögen und dem Absorptionsvermögen einer Flamme für dieselbe Temperatur dasselbe; ein glühendes Gas absorbirt daher genau dieselben Strahlen, die es aussendet, es würde also ein Körper, der auch bei den höchsten Temperaturen völlig durchsichtig bliebe, niemals leuchten.

theilter Kohlenstoff befinde, der durch die Flammentemperatur zum Glühen erhitzt sei. Danach ist es leicht erklärlich, dass Grubengas, CH_4, viel weniger leuchtend brennt als Aethylen, C_2H_4, da ersteres Gas nur halb so viel Kohlenstoff enthält als letzteres. Bei einer Kerzenflamme (Fig. 28) ist deshalb die äussere Hülle *d* nicht leuchtend, weil hier der Sauerstoff von allen Seiten zutretend, den Kohlenstoff vollständig zu der gasförmigen Kohlensäure verbrennt. Erst in der Zone *b*, in welcher nur Sauerstoff für theilweise Verbrennung enthalten, zugleich aber der ausgeschiedene Kohlenstoff noch genügend erhitzt werden kann, tritt das Leuchten ein. Die Anwesenheit des Kohlenstoffs wird auch noch durch die bekannte Erscheinung des Russens: Absatz einer schwarzen Schicht von Kohlenstoff [1]) auf eine in die Flamme gehaltene Porcellanplatte, nachgewiesen. Auch Flammen, welche eine hohe Temperatur besitzen und dabei andere feste Körper ausscheiden, sind hellleuchtend, wie z. B. die Flamme von brennendem Magnesium oder Zink. Hier sind die Oxyde Magnesia und Zinkoxyd die festen Körper, welche in der Flamme weissglühen.

Andererseits giebt es aber auch eine Anzahl von Fällen, in welchen Flammen hellleuchtend sind, ohne dass ein fester Körper in ihnen enthalten ist. Die sehr helle Flamme des in Sauerstoff verbrennenden Schwefels, Phosphors, Arsens gehören hierher. Phosphor und Arsen bilden zwar beim Verbrennen feste Oxyde, aber dieselben sind schon bei einer Temperatur die weit geringer als die der betreffenden Flammen flüchtig. Auch bei der glänzenden Flamme eines Gemisches von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickoxyd bilden sich nur gasförmige Producte. Hier sind also die glühenden Gase selbst die Lichtquelle.

Frankland [2]) fand, dass Flammen, welche für gewöhnlich nicht leuchten, wie z. B. eine Wasserstoff- oder eine Weingeistflamme, durch erhöhten Druck ebenfalls leuchtend werden. Wasserstoff und Kohlenoxyd (CO) brannten in Sauerstoffgas bei einem Druck von 10 bis 20 Atmosphären mit hellleuchtender (ein continuirliches Spectrum liefernder) Flamme und die Weingeistflamme strahlte bei 18 bis 20 Atmosphären wie eine Kerze. Frankland zog hieraus den Schluss, dass dichtere Gase eine weniger hohe Temperatur brauchen um leuchtend zu werden, als solche in verdünntem Zustande. Auch hielt er es für wahrscheinlich, dass in der gewöhnlichen Kerzen- oder Gasflamme nicht glühender Kohlenstoff enthalten sei, sondern dichte Dämpfe von Kohlenwasserstoffverbindungen, deren Condensationsproduct der Russ sei.

In der neueren Zeit hat Heumann [3]) diese Ansicht zu widerlegen gesucht. Er hob hervor, dass wenn Substanzen, welche aus den Kohlenwasserstoffen bei höherer Temperatur Kohlenstoff abscheiden, wie z. B. Chlor oder Brom, in die Flamme eingeführt werden, die Leuchtkraft bedeutend erhöht wird. Wäre ferner der Kohlenstoff als Dampf in der Flamme enthalten, so wäre das Berussen eine Condensation, es müsste also ein in die Flamme gehaltener Glasstab ringsum berusst werden; dies ist aber nicht der Fall, sondern derselbe überzieht sich fast nur an der unteren, dem Gasstrom entgegenstehenden Fläche mit Russ. Auch an starkglühenden

[1]) Russ ist aber durchaus kein reiner Kohlenstoff, sondern enthält stets noch wasserstoffhaltige Verbindungen. — [2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **6**, 308. — [3]) Ann. Chem. **184**, 206.

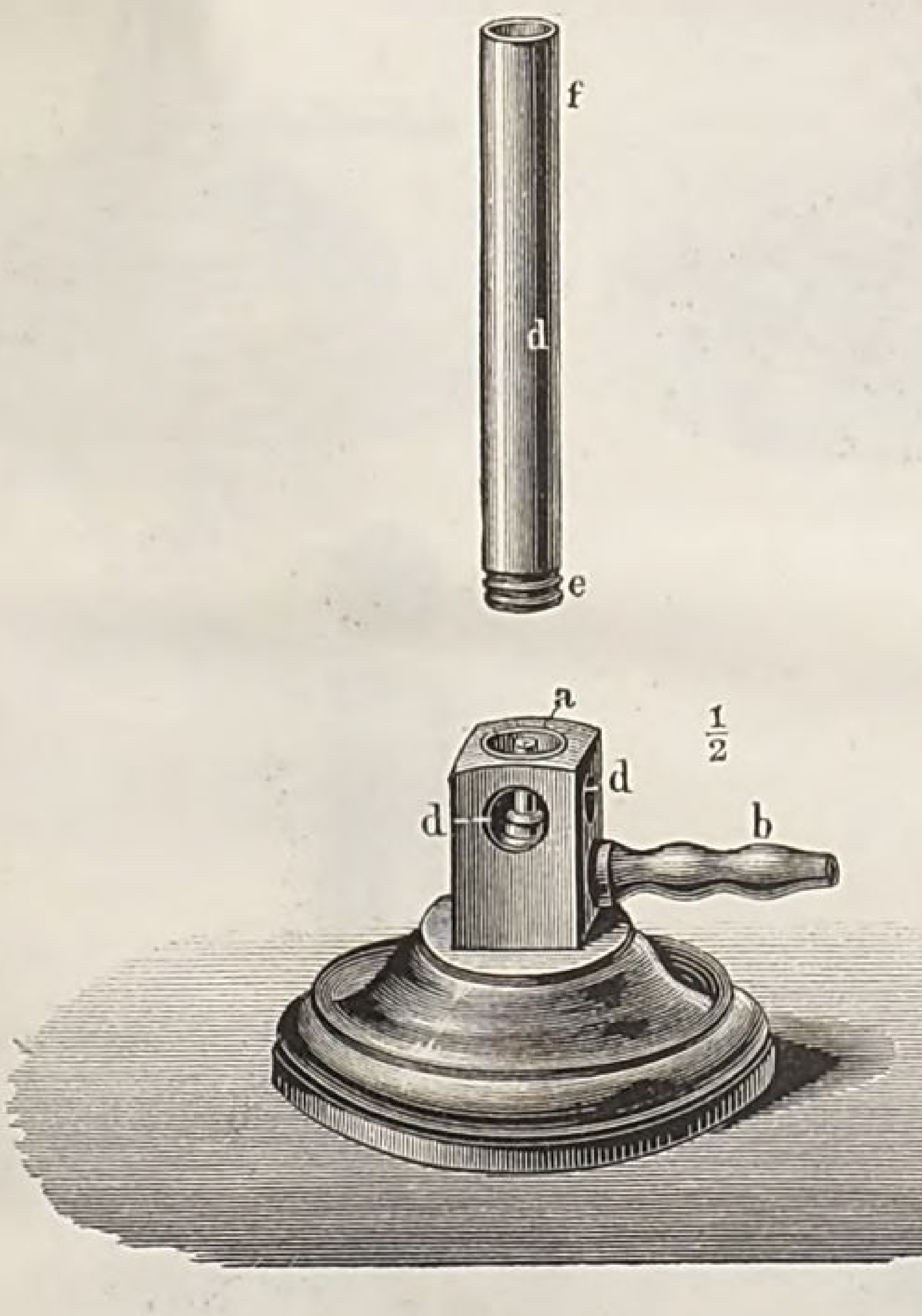
Flächen findet Berussung statt, was nicht möglich wäre, wenn die Berussung als Condensationsproduct eines Dampfes, d. h. als Folge der Abkühlung, aufgefasst werden dürfte.

Flammen, welche sicher ihre Leuchtkraft dem Vorhandensein fein vertheilter fester Stoffe verdanken, wie eine Magnesium- oder Zinkflamme, werfen im Sonnenlicht einen charakteristischen Schatten. Nur aus glühenden Gasen und Dämpfen bestehende Leuchtflammen, wie die Phosphor- oder Arsenflamme, liefern keinen Schatten, sondern nur durch Lichtbrechung veranlasste hellere und dunklere Bänder oder Wolken. Leuchtende Kohlenwasserstoffflammen werfen im Sonnenlicht einen scharf markirten und intensiven Schatten. Daraus geht hervor, dass auch diese Flammen einen festen Körper in feiner Zertheilung enthalten, welcher der Natur der Sache nach nur Kohlenstoff sein kann.

Mischt man Gas, bevor es entzündet wird, in entsprechendem Verhältniss mit Luft, so ist die Flamme nicht leuchtend und setzt keinen Russ ab.

Am besten zeigt das die Flamme des Bunsen'schen Brenners. Das Leuchtgas strömt in demselben (Fig. 32, 33 und 34) durch die kleine

Fig. 32.



dreieckige Oeffnung *a* (am besten in Fig. 34 zu sehen) aus und steigt mit Luft gemischt, welche durch die Oeffnungen *d* eintritt, in der Röhre *ef* auf und verbrennt, wenn am oberen Ende angezündet, mit schwach bläulicher Flamme. Fig. 32 zeigt die ältere Construction, Fig. 33 u. 34 eine neuere, wie sie jetzt in den meisten chemischen Laboratorien gebraucht wird. Bei der älteren Construction schlägt die Flamme, wenn man sie durch Zuschrauben des Gashahns verkleinern will, sehr leicht zurück, da

der Luftzutritt unverändert bleibt. Deshalb ist bei den Lampen Fig. 33 u. 34 der untere Theil der Lampe nicht viereckig, sondern rund und mit einem

Fig. 33.

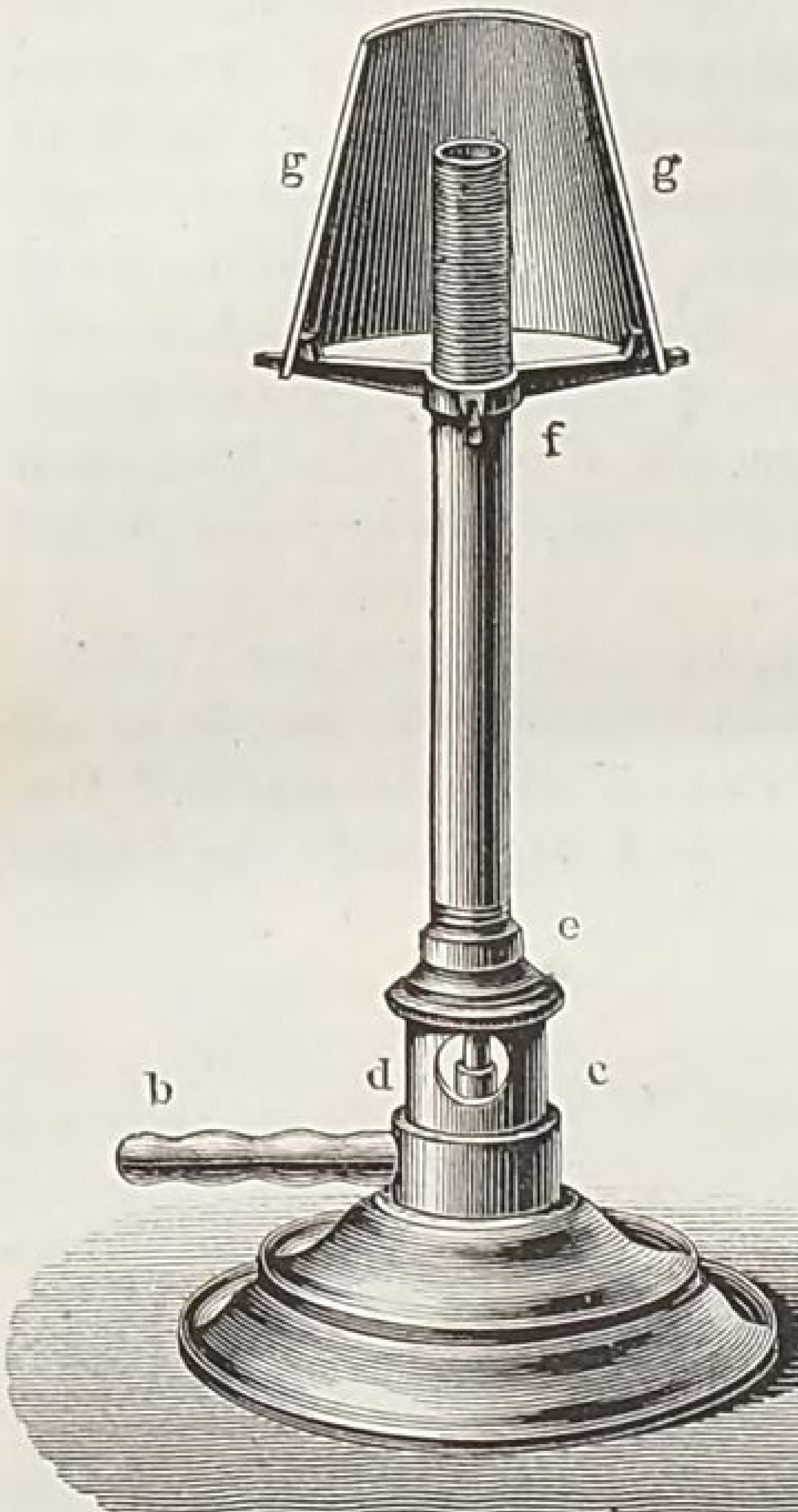


Fig. 34.

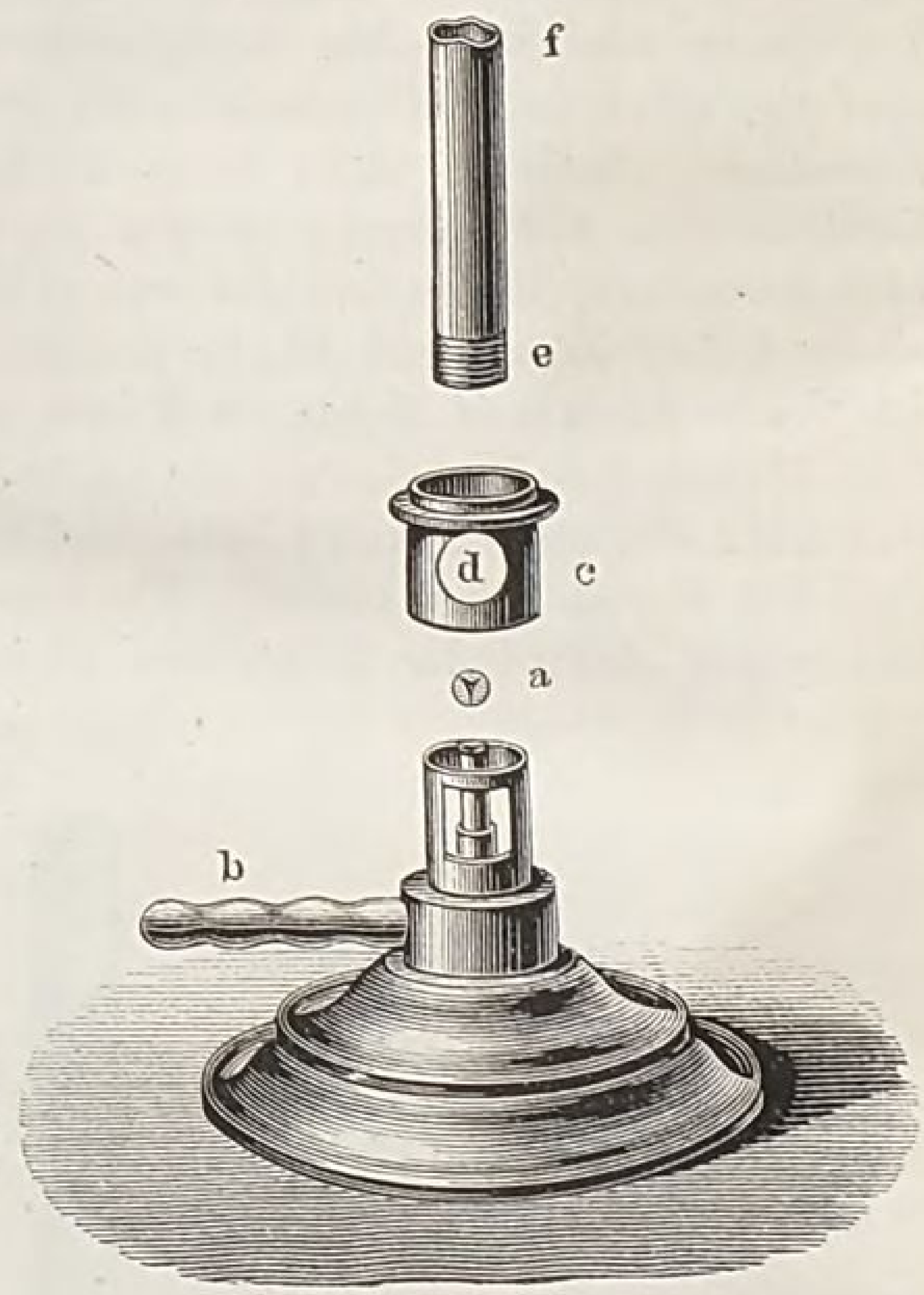


Fig. 35.

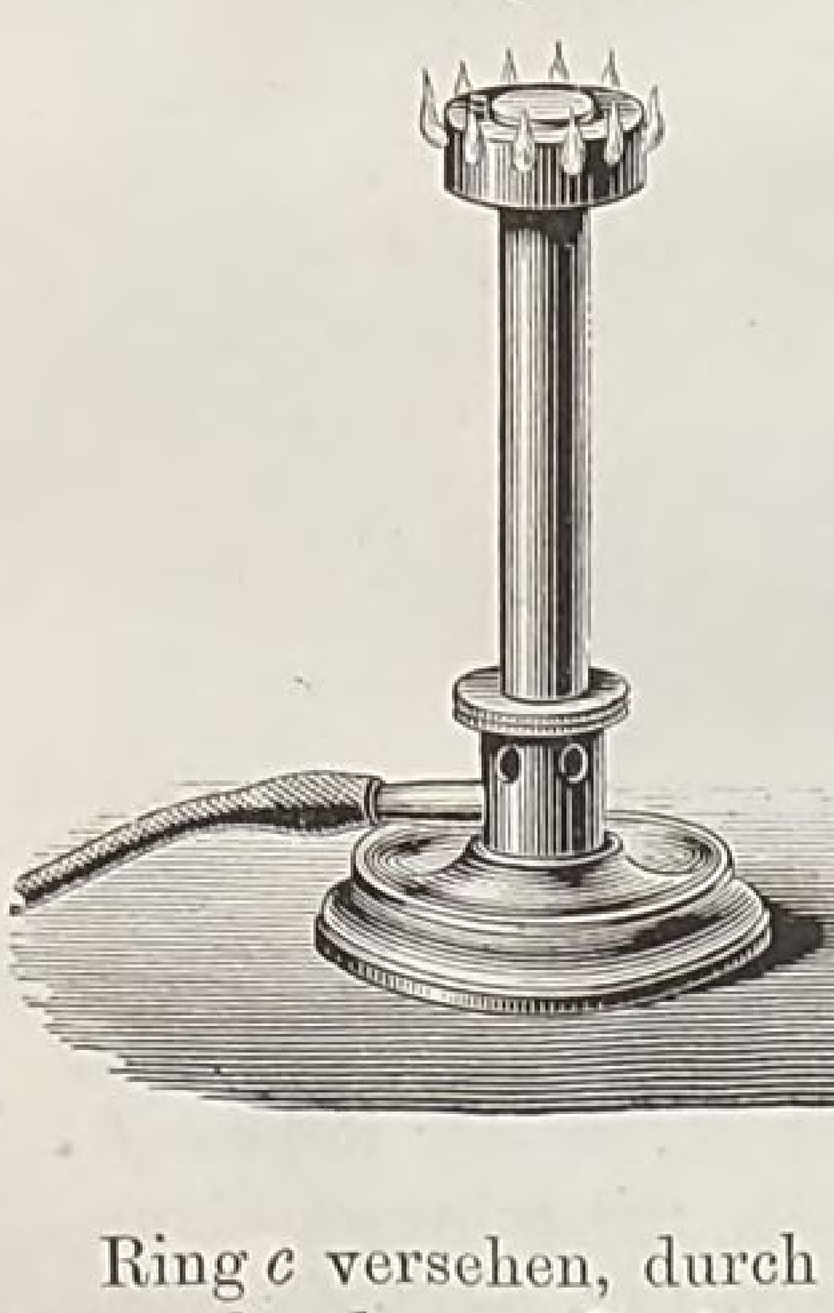
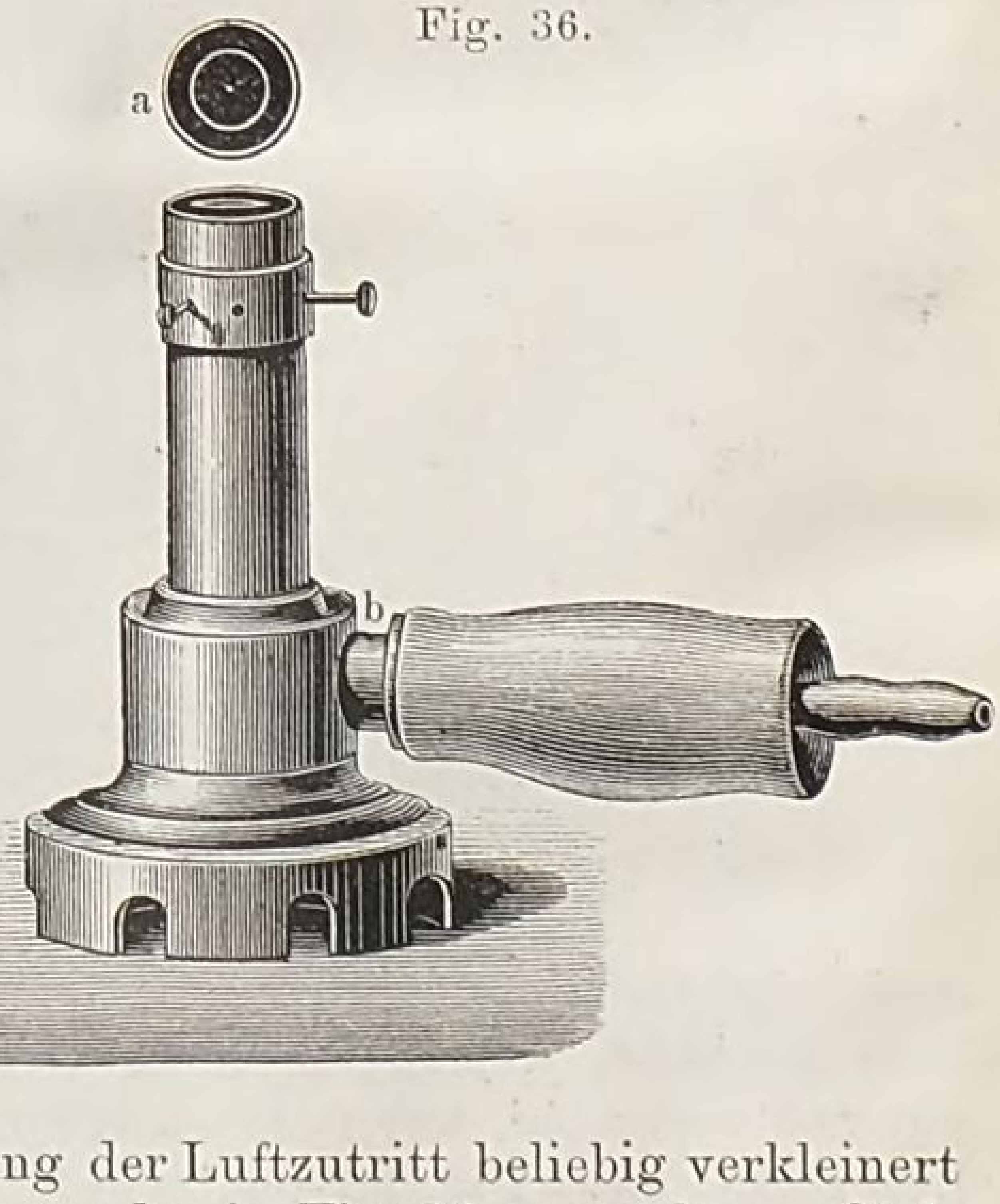


Fig. 36.

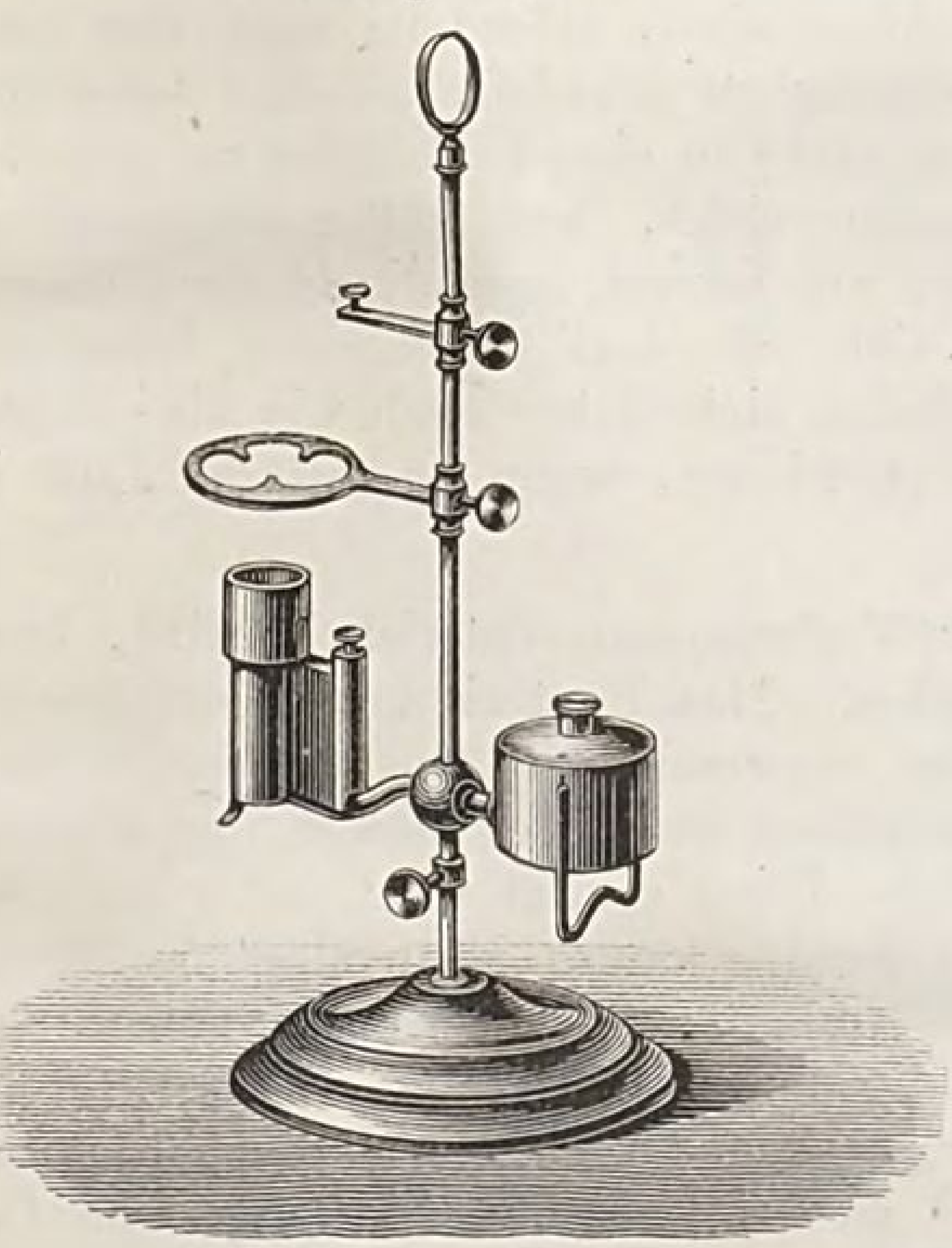


Ring c versehen, durch dessen Drehung der Luftzutritt beliebig verkleinert werden kann. Dreht man den Ring aus der in Fig. 33 angegebenen Stellung um 90°, so sind die Luftöffnungen verdeckt und man hat nun eine leuchtende Flamme. Der Dom gg dient dazu, um die Heizkraft der

Lampe zu erhöhen und ein Flackern durch seitliche Luftströmungen zu verhindern. Sehr zweckmässige Constructionen sind auch Fig. 35 und 36. Die Lampe Fig. 35 dient hauptsächlich zum Abdampfen, die Lampe Fig. 36 ist ein sogenannter Iserlohner Brenner und zeichnet sich durch grosse und sehr gleichmässige Heizkraft aus. Bei denselben tritt das Gas durch ringförmige Oeffnungen (*a*) aus, die Luft durch bei *b* angebrachte Oeffnungen ein. In kleineren namentlich technischen Laboratorien, in denen keine Gasleitung vorhanden, werden die früher allgemein üblichen Berzelius'schen Spirituslampen, wie sie Fig. 37 abbildet, gebraucht.

In dem Bunsen'schen Brenner brennt das Leuchtgas, wie schon bemerkt, nicht leuchtend und ohne an einen hineingehaltenen Gegenstand Russ abzusetzen. Früher erklärte man diese Erscheinung einfach dadurch, dass ein Gemenge von Luft und Gas genügend Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs besitze, dieser also vor seiner Ausscheidung vollständig verbrenne. Diese Erklärung wurde aber durch einen Versuch von Knapp[1]) hinfällig. Derselbe zeigte, dass nicht bloss Luft, welcher Leuchtgas beigemischt wird, dessen Flamme zu einer nicht leuchtenden macht, sondern dass auch Stickstoff, Kohlensäure und andere völlig indifferente Gase jene Wirkung hervorbringen. Zunächst suchten W. Stein[2]) und R. Blochmann[3]) die alte Erklärung der vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs noch dadurch zu retten, dass sie annahmen, der Sauerstoff der äusseren Atmosphäre könne nun ungehinderter in die Flamme eintreten und die in derselben weiter auseinanderliegenden Kohlenstoffatome oxydiren. F. Wibel[4]) zeigte aber, dass eine durch Luft, Stickstoff oder Kohlensäure entleuchtete Flamme wieder leuchtend wird, wenn man die Brennerröhre, aus welcher die Ausströmung erfolgt, zum Glühen erhitzt. Er zog daraus den Schluss, dass die Entleuchtung der Flamme nur durch die bei dem Eintritt des indifferenten Gases stattfindende Wärmebindung bedingt sei. K. Heumann[5]), welcher zuletzt sehr ausgedehnte Untersuchungen über die Theorie der leuchtenden Flammen ausgeführt hat, machte mit Recht darauf aufmerksam, dass diese Erklärung schon deshalb nicht richtig sein könne, weil die blaue Flamme des Bunsen'schen Brenners, ebenso wie jede Gebläselampe eine viel höhere Temperatur besitzt als die leuchtende. Heumann

Fig. 37.



[1]) J. pr. Chem. (2) 1, 425. — [2]) J. pr. Chem. (2) 9, 180. — [3]) Ann. Chem. **168**, 355. — [4]) Deutsch chem. Ges. Ber. 1875, 226. — [5]) Ann. Chem. **181**, 129; **182**, 1; **183**, 102; **184**, 206.

zeigte, dass im Allgemeinen auf drei verschiedene Arten Entleuchtung stattfinden kann: 1. durch Abkühlung, 2. durch Verdünnung und 3. durch energische Zerstörung, d. h. Oxydation der leuchtenden Materie. Hält man in eine 3 bis 4 cm lange leuchtende Gasflamme eine Platinschale, dass die Flamme sich ausbreitet, so wird sie völlig entleuchtet. Hier erfolgt die Entleuchtung nur durch Abkühlung, denn erhitzt man die Platinschale von der entgegengesetzten Seite zum Glühen, so erhält die Gasflamme ihre frühere Lichtstärke wieder. Bei der Flamme des Bunsen'schen Brenners sind wahrscheinlich alle drei Entleuchtungsursachen thätig. — Zur Erklärung der Entleuchtung durch Abkühlung und Verdünnung nimmt Heumann an, dass zur Ausscheidung des Kohlenstoffs eine gewisse, von der Natur des Brennstoffs abhängige hohe Temperatur der Flamme nöthig ist, während die durch irgend welche Mittel an der Erreichung jener Grenztemperatur gehinderte Flamme nicht im Stande sei, jene Ausscheidung von Kohlenstoff zu bewirken. Brennmaterialien, welche durch indifferente Gase verdünnt sind, erfordern nach ihm eine höhere Temperatur, um jene Zersetzung zu erleiden, als dies sonst der Fall sein würde. Das Berusstwerden eines in eine Leuchtflamme gehaltenen Gegenstandes beruht danach also nicht, wie früher angenommen wurde, auf einer Abkühlung, sondern nur darauf, dass die in der Flamme suspendirten Kohlenstofftheilchen sich an dem Gegenstand festsetzen können. Eine glühende Fläche berusst sich daher auch wie eine kalte, nur verbrennt der heisse Russ sofort wieder, wenn er mit der Luft in Berührung kommt.

Die Wärme, welche bei einer Verbrennung entwickelt wird, kann ihrer Quantität nach bestimmt werden. Man lässt sie zu diesem Zwecke auf kaltes Wasser wirken oder man verwendet sie um Wasser zu verdampfen und schätzt die Menge derselben nach der Menge des Wassers und nach der Temperatur, auf welche dieses erhitzt wird, oder nach der Menge des Dampfes, welche erzeugt werden kann. Man pflegt die Menge der auftretenden Wärme in Wärme-Einheiten (Calorien) anzugeben, und versteht unter einer Wärme-Einheit die Menge von Wärme, welche erforderlich ist, einen Gewichtstheil (in Deutschland früher gewöhnlich ein Pfund jetzt ein Kg) Wasser von 0^0 auf 1^0 zu erhitzen. Es ist dies eine Celsius'sche Wärme-Einheit; was eine Reaumur'sche oder Fahrenheit'sche ist, ergiebt sich von selbst.

Die Menge von Wärme, welche bei der Verbrennung eines Körpers auftritt, ist eben so constant, wie irgend eine von dessen Eigenschaften, und es bleibt die Menge dieselbe, mag die Verbrennung rasch oder langsam, in Luft oder Sauerstoff erfolgen. Die Wärme ist bei der lebhaften Verbrennung auch nicht grösser, als wenn der brennbare Körper sich ohne Verbrennungserscheinung mit Sauerstoff verbindet, das heisst, als wenn er, wie man sagt, durch Sauerstoff oxydirt wird. Die Wärme, welche bei der Verbrennung von 1 Kg Kohlenstoff des Holzes entwickelt wird, vermag 80·8 Kg Wasser von 0^0 bis 100^0 C. zu erhitzen, beträgt also 8080 Wärme-Einheiten (Favre und Silbermann). Die Wärme, welche bei dem Verbrennen von 1 Kg Wasserstoff frei wird, ist im Stande, 344·62 Kg Wasser von 0^0 bis 100^0 C. zu erhitzen, beträgt also 34 462 Wärme-Einheiten (Favre und Silbermann). 1 Kg Wasser-

stoff liefert daher bei der Verbrennung $4^1/_4$mal so viel Wärme als 1 Kg Kohlenstoff.

Mit der Ermittelung der Verbrennungswärme der Elemente und Verbindungen haben sich seit Lavoisier viele Chemiker beschäftigt. Die besten hierher gehörigen Arbeiten sind die von Favre und Silbermann, von Andrews und von J. Thomsen.

Wir geben im Nachstehenden eine Tabelle der Verbrennungswärme einiger Elemente und Verbindungen; 1 Kg derselben entwickelt:

	Wärme-Einheiten.	Beobachter.
Holzkohle	7 273	Lavoisier.
„	7 912	Despretz.
„	8 080	Favre und Silbermann.
„	7 900	Andrews.
Diamant	7 770	Favre und Silbermann.
Natürlicher Graphit . . .	7 797	do.
Gaskohle	8 047	do.
Wasserstoff	34 462	do.
„	34 180	Thomsen.
Rhomb. Schwefel	2 220	Favre und Silbermann.
Monokl. Schwefel	2 260	do.
Gelber Phosphor	5 953	do.
Rother „	5 070	do.
Zink	1 301	Andrews.
Eisen	1 576	do.
Zinn	1 233	do.
Kupfer	602	do.
Sumpfgas	13 063	Favre und Silbermann.
„	13 108	Andrews.
„	13 120	Thomsen.
Oelbildendes Gas	11 858	Favre und Silbermann.
„ „	11 942	Andrews.
„ „	11 957	Thomsen.
Kohlenoxyd	2 431	Andrews.
„	2 403	Favre und Silbermann.
„	2 385	Thomsen.

Das Auftreten von Wärme bei der Verbrennung, überhaupt bei der directen chemischen Vereinigung der Körper wurde früher so erklärt, dass die Wärme in den Körpern in einem gebundenen, latenten Zustand enthalten sei. Danach war jeder Körper eine Verbindung seiner eigenthüm-

lichen Materie mit Wärme, welche letztere ganz oder in bestimmter Menge entlassen und ausgetrieben wurde, wenn sich die Körper mit einander vereinigen. Diese Ansicht ist jetzt aufgegeben, da man die Wärme nicht mehr als Stoff, sondern nur als eine eigenthümliche Art der Bewegung der kleinsten Theile der Körper betrachtet. Man denkt sich die Entstehung der Wärme bei der Vereinigung zweier Körper dann dadurch bedingt, dass durch die plötzliche und heftige Anziehung der Atome lebhafte Bewegungen derselben hervorgebracht werden. Diese Bewegung der Atome bedingt auch eine solche der Molecüle und die Summe der so hervorgebrachten lebendigen Kraft der Bewegung ist eben dann die entwickelte Wärme. Nach der älteren Ansicht spricht man auch jetzt noch von Freiwerden, Entbindung, Entwickelung von Wärme bei dem Verbrennungsprocess.

Manche Körper, welche lebhaft verbrennen, wenn sie hinreichend stark erhitzt werden, können auch bei niederer Temperatur eine langsame Verbrennung erleiden, deren Producte dann verschieden sind von denen, welche bei der lebhaften Verbrennung entstehen. Phosphor z. B., der angezündet bei hinreichendem Zutritte von Luft mit starkem Glanze zu Phosphorsäureanhydrid verbrennt, oxydirt sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur unter schwachem Leuchten. — Talg auf eine nicht bis zum sichtbaren Glühen erhitzte eiserne Platte gestrichen, erleidet Oxydation, welche von einer blassen, leckenden, nur im Dunkeln sichtbaren Flamme begleitet ist. Erhitzt man den Talg in einem kleinen eisernen Löffelchen, wie er zum Verbrennen des Phosphors in Sauerstoffgas dient (Seite 13), bis er siedet und sich entzündet, und bläst man dann die Flamme aus, so geht doch noch eine langsame Verbrennung fort, bei welcher keine Flamme sichtbar ist, welche aber veranlasst, dass die lebhafte Verbrennung wieder eintritt, wenn der Löffel sogleich in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche gesenkt wird. Eine eben ausgeblasene Kerze entzündet sich aus demselben Grunde bisweilen wieder in Sauerstoffgas, wenn auch der Docht nicht mehr glimmt. — Wird eine Spirale von dünnem Platindraht glühend in einen kleinen Kolben gesenkt, in den man einige Tropfen Aether oder erwärmten Weingeist gebracht hat, so oxydiren sich die mit atmosphärischer Luft gemengten Dämpfe dieser Substanzen auf der Oberfläche des Metalls und erhalten es rothglühend, ohne dass die Verbrennung von einer Flamme begleitet ist (Glühlämpchen).

Mangelhafter Zutritt von Luft ist oft ebenfalls Ursache von solchen, man kann sagen unvollkommenen Verbrennungen. Bei unzureichendem Zutritt von Luft verbrennt Phosphor selbst bei höherer Temperatur nicht mit stark, sondern mit schwach leuchtender Flamme und es entsteht dabei nicht Phosphorpentoxyd, sondern Phosphortrioxyd. — Unter dem lebhaft brennenden Saume der Flammen, da, wohin noch ein wenig Luft zu dringen vermag, findet ebenfalls solche unvollkommene Verbrennung statt.

Oxydirt man die Producte solcher unvollständigen Verbrennung weiter bis zu den Producten der vollständigen Verbrennung, so ist die hierbei entwickelte Wärme gleich der Differenz der Wärmemengen, welche bei der vollständigen Verbrennung und der, welche bei der unvollständigen Verbrennung entwickelt werden. Bei der unvollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs bildet sich z. B. Kohlenoxyd, bei der vollständigen Kohlendioxyd oder Kohlensäure. 12 Gew.-Thle. Kohlenstoff entwickeln bei der Ver-

brennung zu CO (28 Gew.-Thle.) 29676 Wärme-Einheiten (Favre und Silbermann), bei der Verbrennung zu CO_2 (44 Gew.-Thle.) 96960 Wärme-Einheiten. Dem entsprechend entwickeln 28 Gew.-Thle. Kohlenoxyd beim Verbrennen zu Kohlensäure 96960 — 29676 = 67284 Wärme-Einheiten. Die Summe der entwickelten Wärme ist also constant, mag man eine Substanz direct vollständig verbrennen, oder erst unvollständig und dann diese Producte der Verbrennung für sich weiter verbrennen.

Oxydationen können bisweilen hinreichend schnell erfolgen, um die auftretende Wärme bemerkbar werden zu lassen, aber doch nicht schnell genug, um von Lichterscheinung begleitet zu sein. Manche schwefelhaltigen Erze werden beim Liegen an der Luft unter bedeutender Erhitzung oxydirt; Düngerhaufen erhitzen sich stark in Folge der Oxydation der organischen Stoffe; weingeisthaltige Flüssigkeiten verwandeln sich unter Erhöhung der Temperatur in Essig.

Der Umstand, dass beim Verbrennen der gewöhnlichen Heiz- und Leuchtmaterialien, bei dem Verbrennen von Holz, Oel u. s. w. gasförmige Verbrennungsproducte entstehen, welche in die Luft entweichen und der gewöhnlichen Beobachtung entgehen, musste in der frühesten Zeit zu der Ansicht leiten, dass bei der Verbrennung eine Vernichtung der wägbaren Substanz stattfinde. Man nahm einen Feuerstoff an, welcher die Körper bei der Verbrennung auflöse. Dieser Ansicht entspricht der jetzt noch sehr gebräuchliche Ausspruch, dass das Feuer das Holz u. s. w. verzehre. Später, als man den bei der Verbrennung auftretenden neuen Körpern Aufmerksamkeit schenkte, hielt man dafür, dass diese Körper (Verbrennungsproducte) bei der Verbrennung aus den brennbaren Körpern abgeschieden würden, dass in allen brennbaren Körpern ein eigenthümliches verbrennliches Princip enthalten sei. So glaubte Boyle (1627 bis 1691), die bei dem Verbrennen des Schwefels entstehende Säure sei in dem Schwefel enthalten, und Becher (1635 bis 1682), welcher schon die Verkalkung der Metalle durch Erhitzen als eine der Säuerung des Schwefels analoge Erscheinung betrachtete, nahm in den Metallen ein verbrennliches Princip, seine brennbare Erde, an. Stahl (1660 bis 1734) fasste die Veränderungen der Körper durch Feuer, der organischen wie der Metalle und aller, die überhaupt verbrennlich sind, als ein und dieselbe Erscheinung zusammen, und leitete die gemeinsame Eigenschaft (Verbrennlichkeit) von einem gemeinsamen Bestandtheile aller verbrennlichen Körper ab, den er Phlogiston nannte. Kohle, Schwefel, Phosphor, Metalle enthalten nach Stahl, Phlogiston, und je anhaltender und heftiger ein Körper die Verbrennungserscheinungen zeigt, desto reicher ist er an Phlogiston. Austreiben des Phlogistons ist Verbrennung und lässt erkennen, welches die anderen Bestandtheile des Körpers sind. Im Schwefel und Phosphor glaubte Stahl daher eine Säure, in den Metallen kalkige Körper mit dem Phlogiston verbunden. Werden diese Säuren oder Metallkalke mit einem an Phlogiston reichen Körper, z. B. mit Kohle, erhitzt, so tritt das Phlogiston von dem letzteren an die ersteren, es entsteht wieder die Verbindung der Säure des Schwefels oder Phosphors, oder des Metallkalkes mit Phlogiston; es entsteht wieder Schwefel, Phosphor oder ein regulinisches Metall. Das Phlogiston ist in Stahl's Lehre (phlogistische Theorie) eine hypothetische Substanz, aber eine solche, deren Existenz für so unzweifelhaft gehalten wird, dass zum Beweise die isolirte Darstellung derselben

kaum nöthig erscheint (Kopp, Geschichte der Chemie, Bd. I, S. 150). Die Einwendungen, welche mehrere Chemiker gegen die Stahl'sche Verbrennungstheorie vorbrachten, und unter denen eine sehr begründete die war, dass die Metalle bei dem Verkalken, also bei dem Entweichen des Phlogistons, an Gewicht zunehmen, wurden entweder nicht beachtet oder durch ganz extravagante Annahmen beseitigt. Die Anhänger der Stahl'schen Theorie betrachteten entweder die Gewichtszunahme bei der Verkalkung, als eine, dem Verbrennungsprocesse an sich fremde, ihn zufällig in manchen Fällen begleitende Erscheinung, oder sie behaupteten, dass das Phlogiston von einem anderen Weltkörper mehr als von der Erde angezogen werde, dass es daher bei seiner Vereinigung mit anderen Körpern diese leichter mache. Lavoisier (1743 bis 1794) bewies in dem letzten Viertheile des vorigen Jahrhunderts, dass bei der Verkalkung der Metalle, bei der Verbrennung überhaupt, sich ein gewisser Körper, ein Bestandtheil der atmosphärischen Luft, mit dem verbrennlichen Körper verbindet und dass das Product der Verbrennung genau so viel wiegt, als das Gewicht der verbrannten Substanz und des bei der Verbrennung aufgenommenen luftförmigen Körpers zusammen. Er brachte Zinn in eine Retorte, verschloss dieselbe hermetisch, d. h. durch Zuschmelzen, und wog sie. Bei dem Erhitzen verwandelte sich das Zinn in Zinnkalk, ohne dass eine Gewichtsveränderung der Retorte sich zeigte. Beim Oeffnen der Retorte aber drang Luft ein und nun wog dieselbe mehr als zuvor, und es ergab sich ferner, dass das Gewicht des Zinns beim Verkalken genau um diesen Ueberschuss zugenommen hatte. Nach der Entdeckung des Sauerstoffs erkannte Lavoisier bald, dass es dieser Stoff sei, welcher bei der Verkalkung, bei der Verbrennung überhaupt, sich mit den Metallen und den brennbaren Körpern verbindet und dass bei der Verbrennung in atmosphärischer Luft der andere Bestandtheil der Luft (der Stickstoff) unverändert zurückbleibt. Wir haben schon unten gesehen, dass auch in Vorlesungen die Gewichtszunahme bei Verbrennungen leicht demonstrirt werden kann.

Der Umstand, dass die atmosphärische Luft, welche in beliebiger Menge zu Gebote steht, freien Sauerstoff enthält und dass die bedeutende Menge von Stickstoff, womit der Sauerstoff in der Luft gemischt ist, der oxydirenden Wirkung desselben keinen Eintrag thut, macht es erklärlich, weshalb reiner Sauerstoff zu Oxydationsprocessen und zur Darstellung von Sauerstoffverbindungen so wenig benutzt wird. In den Laboratorien der Chemiker dient das Sauerstoffgas fast nur zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs der organischen Substanzen, behufs der Elementaranalyse derselben, und zu ähnlichen Verbrennungen, so wie um sehr hohe Temperaturen hervorzubringen. Es wurde oben, Seite 50, erläutert, weshalb bei der Verbrennung von brennbaren Körpern in Sauerstoffgas die Temperatur weit höher ist, als bei der Verbrennung in atmosphärischer Luft; die Verbrennung erfolgt rascher und die freiwerdende Verbrennungswärme hat weit weniger Substanz zu erhitzen. Verbrennt man daher ein brennbares Gas oder einen brennbaren Dampf durch Sauerstoffgas, so erhält man eine Flamme von ausserordentlicher Hitze, in welcher Körper schmelzen, die im Ofenfeuer nicht zum Schmelzen gebracht werden können, und feuerbeständige Körper, welche mit dem blendendsten Lichte leuchten. Es wird davon bei Wasserstoff die Rede sein.

Alle Oxydationen, resp. Verbrennungen, welche wir betrachtet haben, wurden entweder von reinem Sauerstoffgase oder von dem Sauerstoffgase der Luft veranlasst; es können aber Oxydationen noch auf ganz andere Weise bewerkstelligt werden. Manche Sauerstoffverbindungen treten nämlich unter geeigneten Umständen ihren Sauerstoffgehalt ganz oder theilweise an oxydirbare Körper ab, oxydiren diese. Es sind die sauerstoffreichen und diejenigen Sauerstoffverbindungen, in denen der Sauerstoff nicht festgebunden ist, wie Salpetersäure, Salpetersäure-Salze, Chlorsäure-Salze, die man häufig zu Oxydationen verwendet. Werden Zinn und Antimon mit Salpetersäure übergossen, so entstehen Zinnoxyd und Antimonoxyd, indem die Salpetersäure einen Theil ihres Sauerstoffs an die Metalle abgiebt, und so werden die meisten Metalle durch diese Säure oxydirt (Oxydation auf nassem Wege). Eisen wird beim Schmelzen mit Salpeter (salpetersaurem Kalium) durch den Sauerstoff desselben zu Eisensäure oxydirt, und Manganoxyd und Chromoxyd werden auf gleiche Weise in die höheren Oxydationsstufen Mangansäure und Chromsäure umgewandelt.

Die Verbrennung von Kohle und Schwefel durch den gebundenen Sauerstoff des Salpeters lässt sich sehr gut auf folgende Weise zeigen.

Man schmilzt in einem dünnen, kleinen Glaskolben etwas Salpeter über dem Bunsen'schen Brenner oder der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, wie es Fig. 38 veranschaulicht, und wirft einige erbsengrosse Kügelchen von Kohle in denselben. War der schmelzende Salpeter hin-

Fig. 38.

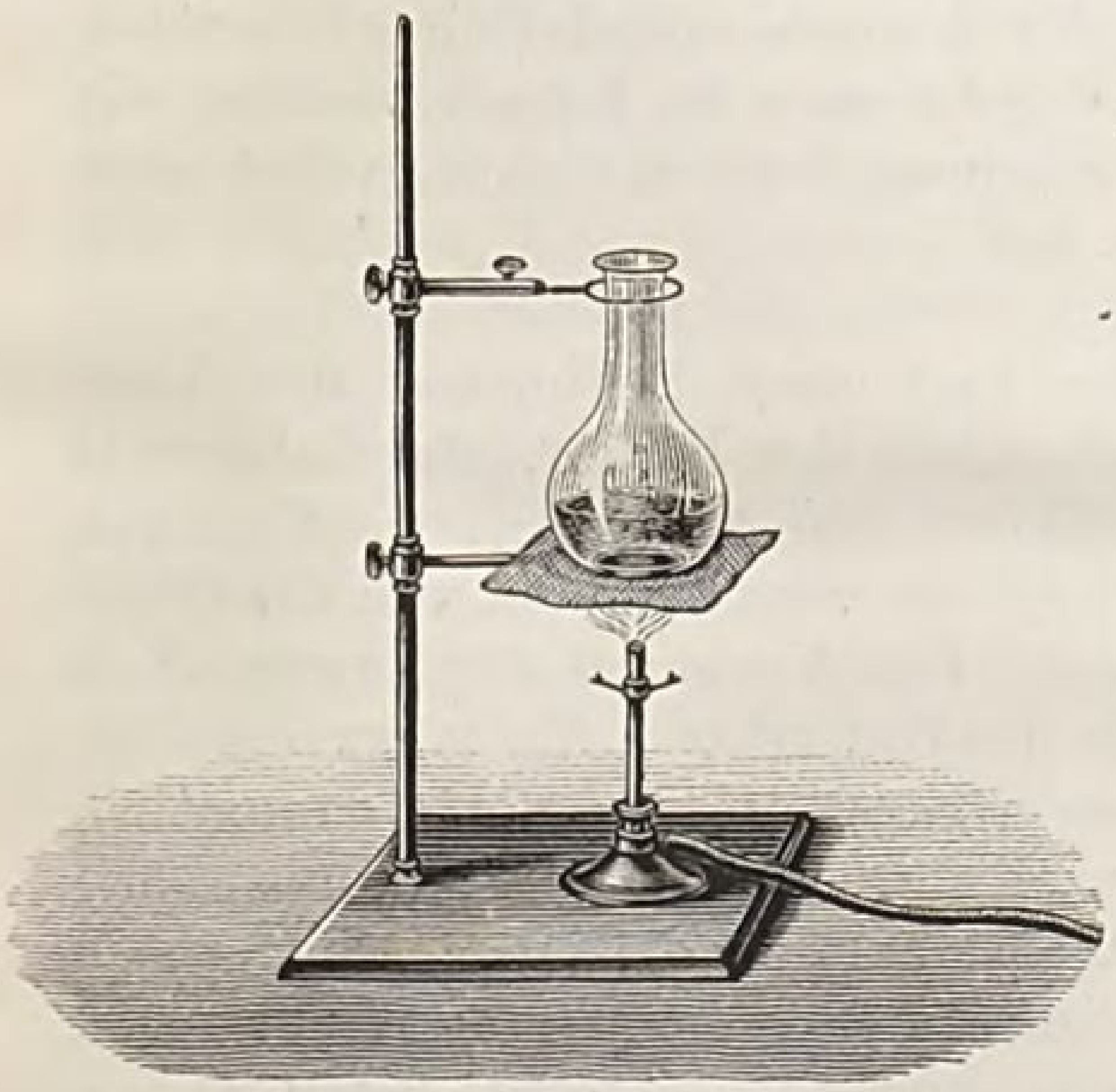
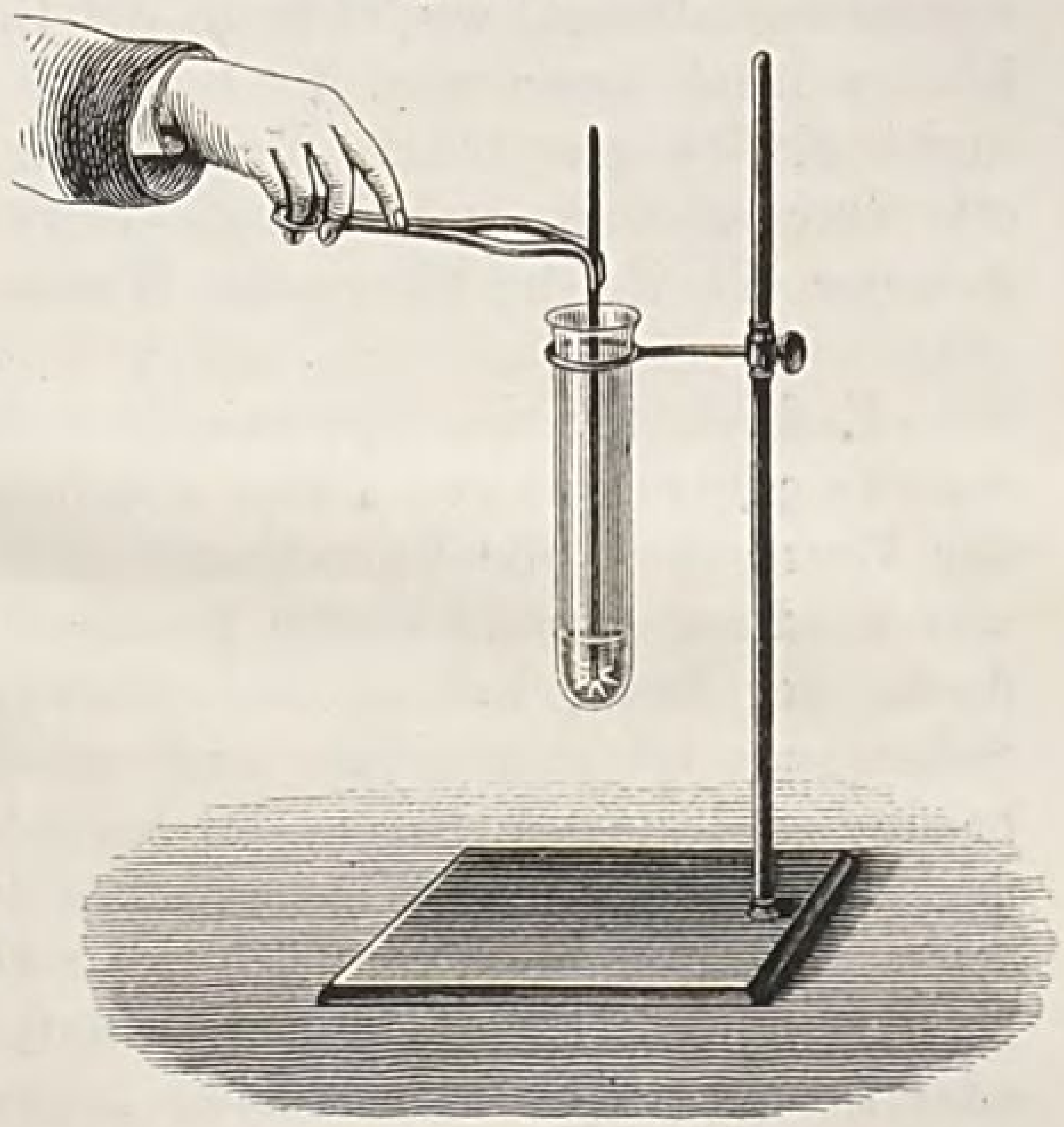


Fig. 39.



reichend stark erhitzt, so fangen die Kügelchen sogleich an lebhaft zu erglühen, und weil sie in die Höhe geschleudert werden, sobald sie das schmelzende Salz berühren, so gerathen sie in eine äusserst rasche hüpfende Bewegung, welche es nöthig macht, auf den Glaskolben lose einen Kreidestöpsel zu stecken, damit die Kügelchen nicht herausgeschleudert werden. Wirft man anstatt der Kohlenkügelchen kleine Stückchen Schwefel auf den schmelzenden, hinreichend stark erhitzten Salpeter, so erfolgt die Verbrennung des Schwefels mit einem Glanze, der dem Glanze des in Sauerstoffgas verbrennenden Phosphors wenig nachsteht (Böttger).

Selbst durch flüssige, sogenannte rothe, rauchende Salpetersäure kann Kohle verbrannt werden. Man giesst dazu etwa 15 g der Säure in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, die mittelst einer Drahtklemme perpendicular gehalten wird, oder in ein Probirglas, und senkt eine federkieldicke Stange von Kohle (am besten die Sprengkohle der Chemiker oder einen aus Räucherkerzenmasse geformten Cylinder), welche man mit einer Zange gefasst und unten glühend gemacht hat, in diese ein, wie es Fig. 39 (a. v. S.) zeigt. Sobald die Kohle in die Dampfatmosphäre der Säure gelangt, geräth sie in lebhafteres Glühen, das sehr lebhaft wird, wenn man die Oberfläche der Säure damit berührt, und taucht man sie nach und nach in die Säure ein, so fährt sie auch dann noch fort, mit grossem Lichtglanze zu verbrennen. Sollte die Säure nicht hinreichend stark sein, so reicht oft gelindes Erwärmen hin, um sie wirksam zu machen (Böttger).

Eben so nothwendig, wie für den Verbrennungsprocess, ist das Sauerstoffgas der atmosphärischen Luft für den Lebensprocess. Die Existenz lebender Wesen ist an das Vorhandensein von Sauerstoff in der Luft geknüpft; das Sauerstoffgas wird bei dem Athmen fortwährend von den Lungen aus der atmosphärischen Luft aufgenommen. Schüttelt man das dunkle, aus einer Vene genommene Blut mit diesem Gase, so bekommt es eine schön hellrothe Farbe. Dieselbe Veränderung findet bei dem Athmen in dem Blute der lebenden Geschöpfe statt. Der absorbirte Sauerstoff veranlasst im Körper Oxydationsprocesse, es wird von ihm namentlich Kohlenstoff oxydirt. Das Oxydationsproduct, die Kohlensäure, wird ausgeathmet, wie sich an der Bildung von kohlensaurem Calcium erkennen lässt, wenn man die Luft aus den Lungen mittelst einer Glasröhre durch Kalkwasser bläst. Von diesen Oxydationen im Körper, welche, wie alle Oxydationen, von Wärme-Entwickelung begleitet sind, rührt zum grössten Theile die thierische Wärme her.

Endlich ist das Sauerstoffgas der Luft auch Bedingung des Verwesungsprocesses. Das abfallende Laub der Bäume, die Ueberreste der Vegetation, die Excretionen der Thiere und Menschen, die Cadaver, was wird aus ihnen? wohin kommen sie? Sie verschwinden von der Oberfläche der Erde, indem sie verwesen. Das Verwesen der organischen Substanzen ist aber nichts anderes als die Oxydation, die langsame Verbrennung der oxydirbaren, der brennbaren Elemente derselben, namentlich des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft [1]). Die Producte dieser Oxydation sind dieselben, welche sich bilden, wenn diese Substanzen lebhaft, unter Feuererscheinung, verbrennen, oder in dem thierischen Körper langsam durch den eingeathmeten Sauerstoff verbrannt werden, nämlich Kohlensäuregas und Wasserdampf, die in die atmosphärische Luft entweichen.

So entstehen denn bei den drei wichtigsten Processen, durch welche die organischen Körper eine völlige Zersetzung erleiden, nämlich bei der Verbrennung, bei dem Athmen und bei der Verwesung, genau dieselben Zersetzungsproducte, und aller Kohlenstoff der organischen Substanzen kehrt in die Luft als Kohlensäure zurück, aus welcher er herstammt. Wir

[1]) Nach neuern Untersuchungen ist bei der Fäulniss thierischer und pflanzlicher Substanzen auch die Mitwirkung niederer Organismen von Bedeutung.

werden später, bei der atmosphärischen Luft, erfahren, dass die Pflanzen den Sauerstoff aus der Kohlensäure in Freiheit setzen, dass also die Luft nicht ärmer an Sauerstoff wird, ungeachtet des enormen Verbrauchs an Sauerstoff bei den drei Oxydationsprocessen, und auch nicht reicher an Kohlensäure.

Da der Sauerstoff schon zu jener Zeit einen Bestandtheil der Atmosphäre ausmachte, als die starre Kruste unseres Planeten sich bildete, also zu der Zeit, wo die hohe Temperatur des Planeten die Entstehung von Sauerstoff-Verbindungen ausserordentlich begünstigte, so besteht die mineralische Oberfläche der Erde fast nur aus Sauerstoff-Verbindungen. Eben der Umstand, dass die mineralische Oberfläche der Erde schon aus Sauerstoff-Verbindungen besteht, ist Ursache, dass jetzt von derselben der Atmosphäre nur wenig oder kein Sauerstoff entzogen wird, dass der Sauerstoff wesentlich nur noch bei der Bildung und Zerstörung der organischen Körper auf der Erde in Anspruch genommen wird.

Weil nun aber die meisten Elemente in dem uns zugänglichen Theile der Erde als Sauerstoff-Verbindungen vorkommen, so ist es eine häufig gestellte Aufgabe, die Sauerstoff-Verbindungen zu zerlegen, um die Elemente abzuscheiden. Von grosser und allgemeiner Wichtigkeit ist diese Zerlegung bei den Sauerstoff-Verbindungen vieler Metalle, sie ist die hüttenmännische Gewinnung derselben. Die Eisenerze, das Zinnerz, manche Kupfererze sind Oxyde der Metalle und das Ausschmelzen des Eisens, Zinns, Kupfers, aus diesen Erzen besteht in dem Processe, durch welchen den Oxyden der Sauerstoff entzogen wird. Man nennt den Process Reductionsprocess und die Abscheidung der Metalle aus Oxyden Reduction. Es giebt zwei Körper, welche sich zur Sauerstoffentziehung vorzugsweise eignen, theils weil sie, wenigstens in hoher Temperatur, ein ausserordentlich kräftiges Vereinigungsstreben zu Sauerstoff haben, theils weil die Verbindungen, welche sie mit Sauerstoff bilden, gasförmig sind, also in die Luft entweichen, nicht bei den reducirten Elementen zurückbleiben. Kohle und Wasserstoff sind diese beiden Körper. Schmilzt man z. B. Zinnerz, das ist Zinnoxyd mit Kohle, so entzieht der Kohlenstoff dem Oxyde den Sauerstoff, indem eine gasförmige Verbindung des Kohlenstoffs und Sauerstoffs entsteht und das Zinn wird abgeschieden, wird aus dem Oxyde reducirt. Auf gleiche Weise wird aus den Eisenerzen das Eisen gewonnen. Erhitzt man Kupferoxyd in Wasserstoffgas, so verbindet sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser, das bei der Temperatur als Wasserdampf weggeht und das Kupfer wird metallisch erhalten. Wir werden Gelegenheit haben zu sehen, wie sehr häufig solche Reductionen vorzunehmen sind. — Wird einer Sauerstoff-Verbindung der Sauerstoff nicht vollständig entzogen, sondern nur theilweise, so redet man von Desoxydation.

Ozon.

(Activer Sauerstoff.)

Literatur. Mit der Untersuchung des Ozons haben sich vorzüglich Schönbein, Houzeau, Andrews und Soret beschäftigt. Schönbein's Arbeiten finden sich in Pogg. Ann. Bd. 50 bis 78 und J. prakt. Chem. Bd. 34 bis 105, die von Houzeau Compt. rend. Bd. 40 bis 76 und Ann. chim. phys. (3) 62 bis (4) 27. Die wichtigsten einzelnen Arbeiten dieser und der übrigen Chemiker sind im Text citirt. In Bezug auf Geschichte des Ozons ist noch aufzuführen: Debus, Chem. News **23**, 272. — Odling, Am. Chemist 1873, **3**, 279. — Ebermayer, Monit. scientif. (3) **3**, 891. — Brodie, Nature, 18. Febr. 1874. — Andrews, Nature 1874, 366.

Formel O_3. Moleculargewicht = 48 (nach dem Stas'schen Atomgewicht des Sauerstoffs = 47·88). Specif. Gew. = 1·65845. 1 Liter Ozon wiegt bei 0^0 und 0·76 m Druck 2·1445 g; 1 g Ozon ist = 466·3 cbcm.

Im Vergleich zu dem kräftigen Vereinigungsstreben, welches der Sauerstoff, den wir aus chlorsaurem Kalium, aus Braunstein u. s. w. erhalten und der in der Luft vorkommt, bei höheren Temperaturen zeigt, erscheint dessen Vereinigungsstreben bei gewöhnlichen Temperaturen sehr gering. Die Metalle, welche sich begierig mit Sauerstoff verbinden, wenn sie erhitzt werden, wie Eisen, Kupfer, Blei, Zinn, bleiben unverändert in Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur, und die oberflächliche Oxydation, welche sie in der Luft erleiden, wird durch gewisse Körper vermittelt, die neben Sauerstoff in der Luft enthalten sind. Die brennbaren Körper, so die organischen Körper, werden mit seltenen Ausnahmen erst in höherer Temperatur verbrannt, bei gewöhnlicher Temperatur wirkt der Sauerstoff nicht darauf.

Durch diese schwache Activität bei gewöhnlicher Temperatur unterscheidet sich der Sauerstoff, wie wir ihn kennen gelernt haben, sehr wesentlich von den anderen, mit kräftigem Vereinigungsstreben begabten, gasförmigen oder leicht vergasbaren Elementen, dem Chlor, Brom und Jod. Das Vereinigungsstreben dieser Elemente ist bei gewöhnlicher Temperatur so stark, wie das des Sauerstoffs in höherer Temperatur. Sie verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur begierig mit solchen Metallen, mit denen sich der Sauerstoff erst in erhöhter Temperatur verbindet, und sie gehen selbst mit denjenigen Metallen direct Verbindungen ein, mit denen der Sauerstoff sich nicht direct vereinigt, nämlich mit den sogenannten edlen Metallen, Silber, Gold, Platin. Sie wirken zersetzend auf alles Organische und vernichten, tödten alles Lebende. Jede Spur von

Chlorgas, die in die Luft kommt, ist in sehr kurzer Zeit daraus verschwunden, weil das Chlor sogleich Verbindungen eingeht; Eisen, das in eine chlorhaltige Atmosphäre gebracht wird, nimmt sehr rasch das Chlor weg, indem es sich mit demselben verbindet.

Man erkennt, dass von der geringen Activität des Sauerstoffs der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, die bestehenden Verhältnisse im Haushalte der Natur bedingt sind; es leuchtet ein, dass es auf der Erde nicht so sein könnte, wie es ist, wäre das Vereinigungsstreben des Sauerstoffs der Luft bei gewöhnlicher Temperatur so stark, wie das des Chlors, Broms und Jods. Wir würden kein Metall auch nur einige Augenblicke mit glänzender metallischer Fläche an der Luft erhalten können, alles Oxydirbare würde oxydirt werden und die Existenz lebender Wesen, der Pflanzen und Thiere, würde unmöglich sein.

Es giebt nun aber auch Sauerstoff, dessen Eigenschaften von den Eigenschaften des gewöhnlichen Sauerstoffs ganz abweichen, der nicht geruchlos ist, wie dieser, sondern der als ein riechendes Gas auftritt, dessen Vereinigungsstreben dem des Chlors, Broms und Jods nicht nachsteht. Der Sauerstoff ist nämlich ein interessantes Beispiel davon, dass ein Element in verschiedenen Zuständen aufzutreten vermag. In der Einleitung, wo von den allotropischen Zuständen der Elemente die Rede war, wurde dies schon angedeutet. Es hat nicht wenig Mühe gekostet, die Ueberzeugung zu gewinnen, dass das, was wir jetzt als Sauerstoff in verschiedenen Zuständen betrachten, nicht verschiedene Körper seien, so verschieden sind die Eigenschaften in den verschiedenen Zuständen.

Der gewöhnliche oder geruchlose Sauerstoff wird inactiver Sauerstoff genannt, im Gegensatz zu dem riechenden, dem activen Sauerstoffe. Letzterer ist aber bis jetzt nur mit verhältnissmässig sehr grossen Mengen gewöhnlichem Sauerstoff gemischt erhalten worden, man kennt nur sogenannten ozonisirten Sauerstoff oder ozonisirte Luft, kein reines Ozon. Früher glaubte man, dass zwei verschiedene Arten von Ozon existirten, das Ozon und Antozon, welche sich beide ähnlich wie positive und negative Elektricität zu einander verhalten sollten. Neuere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass das Antozon nur dampfförmiges Wasserstoffsuperoxyd ist.

Die Geschichte des activen Sauerstoffs ist von dem grössten Interesse. Es war seit langer Zeit bekannt (v. Marum 1785), dass sich in einem Zimmer, worin eine kräftige Elektrisirmaschine thätig ist, ein eigenthümlicher Geruch verbreitet, den man gewöhnlich als einen phosphorischen Geruch bezeichnet, und dass derselbe Geruch in Räumen wahrgenommen wird, durch welche der Blitz ging. Schönbein machte im Jahre 1840 darauf aufmerksam, dass unter gewissen Umständen derselbe Geruch zum Vorschein kommt, wenn man reines Wasser oder besser Wasser, dem $1/6$ bis $1/5$ Schwefelsäure zugesetzt ist, durch eine kräftige galvanische Batterie zerlegt, z. B. eine Bunsen'sche oder Grove'sche Batterie. Wird nämlich das Ende des positiven Pols von Gold oder Platin gebildet, so hat das an diesem Pole auftetende Sauerstoffgas diesen Geruch und behält ihn, wenn auch die Elektrolyse (Zersetzung) des Wassers aufhört.

Schönbein fand nun auch, dass derselbe Geruch sich zeigt, wenn befeuchteter Phosphor auf atmosphärische Luft einwirkt. Bringt man in eine geräumige, atmosphärische Luft enthaltende Flasche, eine Stange

Phosphor und so viel Wasser von ungefähr 30° C., dass sich der Phosphor zum Theil unter dem Wasser, zum Theil über demselben, in der Luft befindet, so steigt sofort eine Nebelsäule vom Phosphor auf, und wenn man die Flasche bewegt, um immer einen Theil des Phosphors mit der Luft in Berührung zu bringen und das entstehende Oxydationsproduct, die phosphorige Säure abzuspühlen, so verschwindet der knoblauchartige Phosphorgeruch, welcher anfangs zu bemerken ist, sehr bald und der erwähnte charakteristische Geruch kommt zum Vorschein.

Schönbein untersuchte nun das Verhalten des durch Elektrolyse gewonnenen riechenden Sauerstoffgases, so wie der durch Einwirkung von Phosphor riechend gewordenen Luft und fand es in hohem Grade bemerkenswerth. Die chemischen Wirkungen der genannten Substanzen zeigten sich als eben so energische wie die des Chlors; es wird später davon die Rede sein, nur das mag schon hier angeführt werden, dass die riechenden Gase aus Jodkalium Jod frei machen, wie es Chlor thut, dass sie Farbstoffe zerstören, bleichend wirken, und dass diese Wirkungen als Erkennungsmittel des, den Geruch bedingenden Stoffs benutzt werden können, wenn der Geruch sich nicht deutlich wahrnehmen lässt. Freies Jod hat die Eigenschaft, Stärkekleister blau zu färben; gibt man daher zu dünnem Stärkekleister ein wenig Jodkalium und bestreicht man mit demselben Papierstreifen, so werden diese blau gefärbt, wenn man sie feucht in die riechenden Gase hält. Bringt man sehr verdünnte Indigolösung in die riechenden Gase und schüttelt sie damit, so wird sie entfärbt.

Es war nun die Frage, wodurch wird der Geruch des fraglichen Sauerstoffgases, der fraglichen Luft bedingt? In Rücksicht darauf, dass der riechende Stoff bei der Zersetzung des Wassers durch Elektrolyse, nur am positiven Pole auftritt, dass nur der hier ausgeschiedene Sauerstoff den Geruch zeigt, nicht der am negativen Pole ausgeschiedene Wasserstoff, in Rücksicht ferner, dass die Wirkungen des riechenden Princips den Wirkungen des Chlors und Broms gleichen, und dass der Geruch im Allgemeinen durch alle Körper zum Verschwinden gebracht werden kann, welche freies Chlor und Brom zu beseitigen im Stande sind, z. B. durch organische Substanzen, durch Schwefelwasserstoff, durch Metalle, mit Ausnahme von Gold und Platin, überhaupt durch leicht oxydirbare Körper, hielt Schönbein den riechenden Stoff für ein bis dahin unbekanntes Element, das er Ozon (von ὄζω ich rieche) nannte. Da es ihm nicht gelang, reines Sauerstoffgas durch Phosphor riechend zu machen, also Ozon aus diesem zu gewinnen, sondern nur aus atmosphärischer Luft, aus dem Gemenge von Sauerstoffgas und Stickstoffgas, so hielt er den Stickstoff für die wahrscheinliche Quelle des Ozons, so glaubte er, dass der Stickstoff kein einfacher Körper sei, sondern eine Verbindung von Ozon und Wasserstoff. Das Auftreten von Ozon bei der Zersetzung des Wassers kam dann auf Rechnung eines Gehalts des Wassers an Luft; luftfreies Wasser konnte danach kein Ozon geben.

Spätere Untersuchungen, theils von Schönbein selbst, theils von de la Rive, Marignac, Williamson und Anderen angestellt, führten zu der Ansicht, das Ozon sei eine dem Wasserstoffsuperoxyde im chemischen Verhalten ähnliche, damit aber nicht identische, höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs. Schönbein erkannte nämlich, dass ozonhaltige Luft, wenn sie durch eine erhitzte Glasröhre geleitet wird, den Geruch

nach Ozon gänzlich verliert, und schloss daraus auf eine Zersetzung des Ozons in hoher Temperatur. Ferner ergab sich ihm, dass Phosphor in völlig trockener atmosphärischer Luft kein Ozon zu entwickeln im Stande ist, was für die Nothwendigkeit des Vorhandenseins von Feuchtigkeit spricht, und endlich fand er, dass Phosphor in einem Gemenge von 4 Vol. Kohlensäuregas und 1 Vol. Sauerstoffgas, bei Gegenwart von Feuchtigkeit und bei einer Temperatur von 28^0 bis 30^0 C. eben so reichliche Mengen von Ozon zu erzeugen vermag, als in einer stickstoffgashaltigen Luft, was gegen die Entstehung aus Stickstoffgas spricht. De la Rive und Marignac unterwarfen reines, mit reiner Schwefelsäure vermischtes, völlig luftfreies, also stickstoffgasfreies Wasser, der Elektrolyse und nahmen dabei ein fortdauerndes Auftreten von Ozon wahr, ein Beweis, dass dasselbe nicht aus Stickstoff entsteht. Marignac liess ozonisirte Luft auf fein zertheiltes metallisches Silber einwirken; er erhielt dabei nur eine Verbindung von Silber und Sauerstoff, und wurde Jodkalium der Einwirkung von ozonhaltiger Luft so lange unterworfen, bis alles Salz zersetzt war, so fand sich in der Flüssigkeit wesentlich nur jodsaures Kalium. Eben so gelang es diesem Chemiker, wie es Schönbein gelang, Ozon durch Phosphor entstehen zu lassen in Gemengen aus Sauerstoffgas und Kohlensäuregas, oder aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, aber in reinem Sauerstoffgase, Stickstoffgase, Wasserstoffgase, Kohlensäuregase konnte Ozonbildung nie wahrgenommen werden. Fügt man nun noch hinzu, dass Williamson Wasser erhielt, als er ausgetrocknete ozonisirte Luft über erhitztes Kupferoxyd gehen liess, so schien kein Zweifel mehr, dass, wie schon gesagt, das Ozon eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs sei. Das Auftreten des Ozons bei der Elektrolyse des Wassers erklärte sich nun leicht; man sagte, ein Theil des am positiven Pole freiwerdenden Sauerstoffs verbindet sich bei niederer Temperatur — denn diese ist erforderlich — mit dem Wasser, die so entstandene höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs dunstet in dem übrigen Sauerstoffe ab und ertheilt dem Gase den eigenthümlichen Geruch. Auf welche Weise der Phosphor die Entstehung des Ozons veranlasste, blieb dunkel.

Marignac hatte, in Folge seiner eben angeführten Versuche, vermuthungsweise ausgesprochen, das Ozon möge nichts Anderes sein, als Sauerstoff in einem anderen als dem gewöhnlichen Zustande. Weitere Versuche von de la Rive erhoben die Vermuthung zur Gewissheit. De la Rive leitete vollkommen trockenes und reines, aus chlorsaurem Kalium entwickeltes Sauerstoffgas, in einem langsamen Strome durch eine enge, nur etwa eine Linie weite Glasröhre, in welche zwei Platindrähte so eingeschmolzen waren, dass elektrische Funken überspringen konnten, und es zeigte sich, dass das Sauerstoffgas von den durchgehenden Funken ozonisirt wurde, dass aber die Ozonbildung sogleich aufhörte, wenn das Durchschlagen der Funken aufhörte. Dieser entscheidende Versuch, bei welchem Stickstoff und Feuchtigkeit ganz ausgeschlossen sind, wurde mit demselben Resultate von Anderen wiederholt, und es stand nun als erwiesen da, dass der gewöhnliche Sauerstoff durch Elektrisiren in einen anderen Zustand übergeht. Das Ozon wurde nun elektrisirter, erregter oder activer Sauerstoff genannt.

Zu den Chemikern, welche bestätigten, dass vollkommen trockenes Sauerstoffgas nach dem Elektrisiren den Ozongeruch zeigt, gehörte auch

Baumert. Da er aber in dem durch Elektrolyse erhaltenen riechenden Sauerstoffe einen Gehalt an Wasserstoff glaubte nachgewiesen zu haben und deshalb das Ozon für eine Oxydationsstufe des Wasserstoffs, für H_2O_3 nahm, so zog er den Schluss, dass in dem elektrisirten Sauerstoffe kein Ozon enthalten sei, dass der elektrisirte Sauerstoff beim Zusammentreffen mit Feuchtigkeit, also auch in der Nase, die Entstehung von Ozon, des riechenden Körpers, veranlasse. Nach ihm wird der Sauerstoff durch den elektrischen Funken in einen allotropischen Zustand übergeführt, in welchem er bei gewöhnlicher Temperatur ein stärkeres Vereinigungsstreben besitzt, als Chlor. Kommt elektrisirter Sauerstoff mit feuchter Luft zusammen, so oxydirt er das Wasser zu H_2O_3, das ist zu Ozon, welches sich durch den Geruch und seine Wirkungen zu erkennen gibt. Bei der Elektrolyse des Wassers wird ebenfalls ein kleiner Theil des Sauerstoffs activ und veranlasst so das Auftreten des Ozons.

Der Versuch, auf welchen Baumert die Ansicht stützte, das Ozon sei eine Oxydationsstufe des Wasserstoffs, war folgender. Er liess das durch Elektrolyse erhaltene, riechende Sauerstoffgas, nachdem es höchst sorgfältig getrocknet worden, durch eine enge Glasröhre gehen, die im Innern mit einem hauchartigen Anfluge von wasserfreier Phosphorsäure überzogen war, einer Substanz, welche begierig jede Spur von Feuchtigkeit aufnimmt und dadurch zerfliesst. Der Anflug blieb unverändert, so lange die Röhre nicht erhitzt wurde, als dies aber geschah und so das Ozon zerstört wurde, zerfloss der Anflug jenseits der erhitzten Stelle. Nach Baumert's Meinung war H_2O_3 beim Erhitzen zerfallen in H_2O (Wasser) und O. Gegen den Versuch trat Andrews auf, später auch Houzeau, Beide erklärten das Ozon für activen Sauerstoff; berücksichtigt man nun noch, dass Soret ebenfalls kein Wasser aus ozonhaltigem Sauerstoff erhielt, auf dem Wege, auf welchem es Baumert erhalten hatte, so scheint die Ansicht, das Ozon sei H_2O_3, hinreichend widerlegt.

Von hohem Interesse war die Entdeckung Houzeau's, dass der Sauerstoff, welcher aus Bariumsuperoxyd, BaO_2, durch concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt wird (BaO_2 und H_2SO_4 geben O und H_2O und $BaSO_4$), einen starken Geruch hat und im hohen Grade die Eigenschaften von activem Sauerstoff besitzt. Die Sache schien nun vollkommen aufgeklärt zu sein, man sagte: der aus einer Verbindung abgeschiedene Sauerstoff tritt stets activ auf, wenn die Abscheidung bei niederer Temperatur erfolgt, er kann aber nie activ auftreten, wenn die Abscheidung bei höherer Temperatur stattfindet, weil ja bekanntlich activer Sauerstoff durch Erhitzen inactiv wird. Deshalb wird bei den üblichen Darstellungsweisen von Sauerstoffgas aus chlorsaurem Kalium, Braunstein u. s. w., stets inactiver Sauerstoff erhalten. Wie Houzeau durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Bariumsuperoxyd, erhielten dann auch Schönbein und Böttger riechenden activen Sauerstoff, jener durch Einwirkung der Säure auf Silbersuperoxyd, dieser auf übermangansaures Kalium.

Schon vor Houzeau's Entdeckung hatten Schönbein's weitere Versuche ergeben, dass der Sauerstoff der Luft nicht allein durch Elektrisiren und bei der langsamen Oxydation des Phosphors ozonisirt werde, sondern dass die Ozonisation wahrscheinlich bei allen Oxydationen erfolge. Er

nahm an, dass der gewöhnliche Sauerstoff bei niederen Temperaturen nicht oxydirend wirken könne, dass der Oxydation stets erst die Ozonisirung vorangehe, dass das frei bleibende Ozon der Rest von dem nicht verbrauchten Ozon sei. Es wurde von ihm erkannt, dass kleine, aber doch sehr verschiedene Mengen von Ozon in der Atmosphäre vorkommen, als Folge der langsamen Oxydationen, welche in der Atmosphäre stattfinden, und es war nun vielfach die Rede von der Wirkung, welche der Ozongehalt der Atmosphäre auf den Gesundheitszustand ausübe. Man brachte z. B. den von Zeit zu Zeit allgemeiner auftretenden entzündlichen Zustand der Schleimhäute der Respirationsorgane (Katarrh) auf Rechnung von reichlicher vorhandenem Ozon.

Schönbein fand ferner, dass Quecksilber durch blosse Berührung und Terpentinöl unter Mitwirkung von Licht den Sauerstoff zu erregen vermögen. Als er nämlich in einer geräumigen, Sauerstoff oder Luft enthaltenden Flasche, Quecksilber mit etwas Wasser und ein wenig Indigolösung lebhaft schüttelte, wurde der Farbstoff so zerstört, als ob das Gas oder die Luft ozonisirt wäre. Terpentinöl, welches er in einer nur theilweis damit gefüllten Flasche längere Zeit hindurch, unter häufigem Schütteln und Oeffnen des Stöpsels, der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzte, absorbirte eine sehr bedeutende Menge von Sauerstoff, und dieser Sauerstoff zeigte sich höchst activ, zerstörte Indigo, wirkte überhaupt kräftig oxydirend, verhielt sich wie eine Sauerstoffverbindung, worin der Sauerstoff sehr lose gebunden ist und die ihn deshalb leicht an oxydirbare Körper abgibt. Es war nun erklärt, weshalb die Körke der Flaschen, welche Terpentinöl enthalten (auch Citronenöl), mit der Zeit gebleicht und zerfressen werden.

Der Umstand, dass metallisches Silber, Bleioxyd und Manganoxydul von ozonisirter Luft in Superoxyde verwandelt werden und dass die Superoxyde von Silber, Blei und Mangan, so wie überhaupt die Sauerstoffverbindungen, welche leicht einen Theil Sauerstoff an oxydirbare Körper abgeben, im Allgemeinen wie Ozon-Sauerstoff wirken, führte Schönbein dahin, anzunehmen, dass in diesen Verbindungen ein Theil des Sauerstoffs in activem Zustande vorhanden sei. Er betrachtete Bleisuperoxyd als eine Verbindung von Bleioxyd mit activem Sauerstoff, als $PbO + \mathring{O}$ ($\mathring{O} =$ activer Sauerstoff), Chromsäure als $CrO_{1\frac{1}{2}} + \mathring{O}_{1\frac{1}{2}}$, Wasserstoffsuperoxyd als $H_2O + \mathring{O}$, Salpetersäure als $N_2O_4 + H_2O + \mathring{O}$, also als eine Verbindung von Untersalpetersäure mit Wasserstoffsuperoxyd, und wegen der Aehnlichkeit, welche Chlor, Brom und Jod hinsichtlich ihrer chemischen Wirkungen mit dem Ozon-Sauerstoff zeigen, fühlte er sich veranlasst, diese Körper ebenfalls für Sauerstoffverbindungen zu halten, worin ein Theil des Sauerstoffs activ vorkommt.

Diese Annahmen Schönbein's schienen durch das Verhalten der fraglichen Superoxyde auf einander eine wesentliche Stütze zu erhalten. Es war längst bekannt, dass Mangansuperoxyd, wenn es zu Wasserstoffsuperoxyd gebracht wird, aus diesem gewöhnliches Sauerstoffgas entwickelt — man redete von einer Contactwirkung — und Wöhler hatte bewiesen, dass dabei sowohl das Wasserstoffsuperoxyd wie auch das Mangansuperoxyd Sauerstoff verlieren, und zwar in äquivalenten Mengen. Schönbein

fand nun, dass in gleicher Weise die rothe Lösung von übermangansaurem Kalium durch Wasserstoffsuperoxyd unter Entwickelung von Sauerstoffgas zersetzt und entfärbt wird, dass auch hier die sauerstoffreiche Uebermangansäure und das sauerstoffreiche Wasserstoffsuperoxyd desoxydirend auf einander wirken, und es stellte sich heraus, dass jedenfalls die fraglichen Körper, nämlich die Superoxyde und ähnlich sich verhaltenden Verbindungen, in zwei Gruppen zerfallen, welche nach Schönbein nicht allein durch ihr chemisches, sondern auch durch ihr elektrisches Verhalten Gegensätze zu einander bilden.

Diese Verschiedenheit des Verhaltens führte zu der Ansicht, dass in den Sauerstoffverbindungen der beiden Gruppen, der Sauerstoff in einem verschiedenen activen Zustande enthalten sei, dass sich in den Verbindungen der einen Gruppe, der Sauerstoff im negativ-activen Zustande, in den Verbindungen der anderen Gruppe, im positiv-activen Zustande befinde. Treffen zwei Verbindungen zusammen, welche zu verschiedenen Gruppen gehören, so gleichen sich der negativ- und positiv-active Sauerstoff zu gewöhnlichem, zu inactivem Sauerstoff aus, welcher entweicht. Daher die Wechselzersetzung des Wasserstoffsuperoxyds und Mangansuperoxyds, des Wasserstoffsuperoxyds und der Uebermangansäure.

Für den negativ-activen Sauerstoff der Verbindungen der einen Gruppe, in welche die Superoxyde von Silber, Blei, Mangan, die Uebermangansäure, Chromsäure und ähnliche gehören, behielt Schönbein den Namen Ozon bei; den positiv-activen Sauerstoff der Verbindungen der anderen Gruppe, wozu Wasserstoffsuperoxyd, Bariumsuperoxyd und ähnliche Superoxyde gehören, nannte er Antozon und er unterschied daher die beiden Gruppen als Ozonide und Antozonide. Das Ozon erhielt von ihm das Zeichen $\ominus$, das Antozon das Zeichen $\oplus$.

Neuere Untersuchungen haben jedoch diese Ansichten Schönbein's durchaus nicht bestätigt, und es ist jetzt die Nichtexistenz des Antozons sicher erwiesen.

Nach Schönbein [1]) (und auch nach Houzeau) [2]) soll das freie Antozon hauptsächlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Bariumsuperoxyd und nach Meissner [3]) durch Elektrisiren des Sauerstoffs in einer sogenannten v. Babo'schen Röhre (siehe weiter unten) neben Ozon entstehen. Das Antozon ist dadurch charakterisirt, dass es mit Wasser Nebel bildet und sich mit diesem direct zu Wasserstoffsuperoxyd vereinigt, während Ozon sich nicht mit Wasser verbindet. Schon v. Babo [4]) und Weltzien [5]) hatten vermuthet, dass das Antozon nur Wasserstoffsuperoxyd sei. Diese Ansicht wurde durch die schöne Arbeit von C. Engler und O. Nasse [6]) zur Gewissheit erhoben. Wurde durch Elektrisiren erhaltener Sauerstoff durch eine Jodkaliumlösung geleitet, wodurch das Ozon weggenommen wird, und der dann mit Wasser nebelbildende, Antozon haltige Sauerstoff durch ein Chlorcalciumrohr geleitet, so wurde das Antozon völlig zerstört, während Ozon ein Chlorcalciumrohr unverändert passirte. War nun die Meissner'sche Behauptung von der gleichzeitigen Bildung des Ozons und Antozons richtig, so musste die Nebelbildung ausbleiben,

[1]) J. pr. Chem. 83, 86. — [2]) Compt. rend. 40, 947. — [3]) Jahresb. f. Chemie 1863, 126. — [4]) Jahresb. f. Chemie 1863, 135. — [5]) Jahresb. f. Chemie 1866, 106. — [6]) Ann. Chem. Pharm. 154, 215.

wenn der elektrisirte Sauerstoff zuerst durch das Chlorcalciumrohr, dann durch Jodkalium und schliesslich durch oder über Wasser geleitet wurde. Die Nebel erschienen indess dennoch und zwar in gleicher Stärke wie vor dem Einschalten des Chlorcalciumrohrs. Durch diese und andere Versuche wiesen Engler und Nasse nach, dass die Bildung des sogenannten Antozons nur stattfindet, wenn Ozon bei Gegenwart von Wasser zerstört wird. Indem sie den elektrisirten und durch Jodkalium desozonisirten Sauerstoff oder das aus Bariumsuperoxyd und Schwefelsäure erhaltene Gas durch Uförmige auf — 20⁰ abgekühlte Glasrohre hindurchleiteten, konnten sie direct ein Condensationsproduct von Wasserstoffsuperoxyd erhalten. Dadurch war hinlänglich festgestellt, dass das sogenannte Antozon nur dampfförmiges Wasserstoffsuperoxyd ist.

Es fiel jetzt natürlich auch der Unterschied zwischen Ozoniden und Antozoniden weg. Gegen eine solche Theilung der Superoxyde lagen aber auch andere Gründe vor. Nach den oben entwickelten Ansichten von Schönbein sollten weder Ozonide auf Ozonide, noch Antozonide auf Antozonide, sondern nur Ozonide auf Antozonide und umgekehrt unter Entwickelung von gewöhnlichem Sauerstoff einwirken. Balard hatte aber schon gezeigt, dass die beiden Ozonide unterchlorige Säure und Bleisuperoxyd gewöhnlichen Sauerstoff bilden, und ebenso ist es bekannt, dass die Antozonide Wasserstoffsuperoxyd und Bariumsuperoxyd unter Sauerstoffentwickelung auf einander einwirken. Schönbein hatte ferner als wesentlichen Unterschied zwischen Ozoniden und Antozoniden angeführt, dass die Ozonide mit Salzsäure Chlor entwickeln, die Antozonide dagegen nicht. Brodie [1]) und Weltzien [2]) wiesen aber nach, dass Salzsäure unter Umständen mit Bariumsuperoxyd ebenfalls Chlor entwickelt, und Engler und Nasse [3]) zeigten, dass sogar concentrirtes Wasserstoffsuperoxyd aus concentrirter Salzsäure Chlor frei macht.

Andrews und Tait [4]) beobachteten, dass bei Ozonisirung des Sauerstoffs das Volum des letzteren vermindert werde und schrieben dem Ozon das vierfache specif. Gewicht des Sauerstoffs zu. Die von ihnen mitgetheilte Beobachtung, dass bei Einwirkung von ozonhaltigem Sauerstoff auf Jodkaliumlösung eine Volumverminderung eintrete, wurde später durch Soret und v. Babo und Claus widerlegt. Letztere zeigten, dass bei Einwirkung des Ozons auf oxydirbare Körper gar keine Volumänderung stattfindet und zogen daraus den Schluss, dass Ozon aus mehreren zu einem Molecül vereinigten Sauerstoffatomen bestehe. Dieselbe Ansicht hatte schon früher Tyndall ausgesprochen, gestützt auf das Absorptionsvermögen des Ozons für strahlende Wärme, welche viel grösser ist als die irgend eines elementaren Gases [5]). De la Rive [6]) und Clausius [7]) dagegen nahmen an, das Molecül des gewöhnlichen Sauerstoffs bestehe aus zwei Atomen, im Ozon aber sei das Molecül zerfallen, es bestehe also aus einzelnen Atomen. Später modificirte Clausius diese Ansicht dahin, dass das Sauerstoffmolecül aus gepaarten, das Ozonmolecül aus ungepaarten

[1]) *Proceed. of the Royal Soc.* **11**, 442. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **138**, 163. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **154**, 215. — [4]) Pogg. Ann. **102**, 249. — [5]) Elektrolytisch entwickeltes Sauerstoffgas zeigte nach Tyndall, obgleich der Ozongehalt nicht sehr bedeutend war, die 136fache Absorption für dunkle Wärmestrahlen wie gewöhnliches Sauerstoffgas. (*On heat etc.* London 1863, 333.) — [6]) *Traité d'electricité* **2**, 417. — [7]) Pogg. Ann. **103**, 644.

Atomen bestehe. Die Untersuchungen Soret's [1]) endlich brachten (1866) diese Frage zu einem Abschluss. Er zeigte durch vielfache Versuche, indem er einerseits aus ozonisirtem Sauerstoff das Ozon durch Terpentinöl oder Zimmtöl absorbiren liess, anderseits das Ozon durch Hitze zerstörte, dass das specif. Gewicht des Ozons das Anderthalbfache von dem des gewöhnlichen Sauerstoffs ist. Er fand nämlich, dass die Volumverminderung durch Terpentinöl genau zweimal so gross ist, als die Volumvergrösserung, die bei der Zerstörung des Ozons durch Hitze erfolgt. Besteht also das Molecül Sauerstoff aus zwei Atomen, so enthält das Ozonmolecül drei Atome und hat die Molecularformel O_3. Dies wurde noch durch die Diffusionsgeschwindigkeit des ozonhaltigen Sauerstoffs im Verhältniss zu chlorhaltigem bestätigt [2]). Nach dem Diffusionsgesetz der Gase verhält sich die Schnelligkeit, mit der die Gase diffundiren, umgekehrt, wie die Quadratwurzeln ihrer specif. Gewichte. Soret fand nun, dass 227 Raumtheile Chlor in derselben Zeit diffundirten, als 271 Raumtheile Ozon, oder für je einen Raumtheil Ozon diffundirten 0·8376 Chlor, während nach dem besagten Gesetz 0·8243 hätte diffundiren sollen:

$$\frac{\sqrt{1 \cdot 658}}{\sqrt{2 \cdot 44}} = 0 \cdot 8243.$$

Soret's Versuche wurden 1872 von C. Brodie [3]) bestätigt.

Bei der Bildung des Ozons entstehen also aus 3 Raumtheilen gewöhnlichem Sauerstoff 2 Raumtheile Ozon. Wirkt Ozon auf Jodkalium ein, so wird ein Atom Sauerstoff weggenommen, und es bleiben zwei Raumtheile Sauerstoff übrig. Das Volum bleibt also ungeändert:

$$O_3 + 2\,KJ + H_2O = O_2 + 2\,KOH + J_2$$

während beim Erhitzen des Ozons Volumvergrösserung im Verhältniss von 2 zu 3 eintritt.

Die Constitution des Ozons ergibt sich danach leicht: 3 Atome Sauerstoff sind durch je eine Valenz ringförmig mit einander verbunden, während im gewöhnlichen Sauerstoff 2 Sauerstoffatome durch beide Valenzen mit einander vereinigt sind:



Ozon. gewöhnl. Sauerstoff.

Die bemerkenswerthesten Eigenschaften des Ozons sind die folgenden: Das Gas besitzt einen eigenthümlichen Geruch, verursacht beim Einathmen Beschwerden, Husten, Katarrh (Entzündung der Schleimhäute), wirkt also wie eine chlorhaltige Atmosphäre.

Nach Versuchen von Dewar und Mac Kendrik [4]) sterben kleine Thiere wie Kaninchen, Mäuse und kleine Vögel in einer Atmosphäre von durch Induction ozonisirtem Sauerstoff, die beiden letzteren in 20 Minuten. Die Respiration war dabei verlangsamt, der Puls geschwächt und das

[1]) Ann. Chem. Pharm. **138**, 4. Vgl. O. Wolffenstein, Pogg. Ann. **139**, 320 und Soret, Pogg. Ann. **141**, 294. — [2]) Soret, Ann. chim. phys. (4) **13**, 257. Ann. Chem. Pharm. Suppl. **5**, 148. — [3]) Lond. R. Soc. Proceed. **20**, 472. — [4]) R. Soc. Edinb. Proc. Session 1873 bis 1874.

Blut fand sich in allen Körpertheilen in venöses verwandelt. Diese auffallende Erscheinung erklären die Beobachter durch das hohe Moleculargewicht (48) des Ozons, welches das der Kohlensäure (44) noch übertrifft und darum die Diffusion der Kohlensäure aus dem Blute verzögert. Die reizende Wirkung des Ozons auf die Schleimhaut und sein zerstörender Einfluss auf Gewebe ist von diesen Beobachtern ebenso wie von den früheren erkannt [1]). Redfern glaubte 1857 zu beobachten, dass Sauerstoff mit $^1/_{240}$ Ozongehalt kleine Thiere bereits in 30 Secunden tödtete unter Congestionen und Emphysem der Lunge nach Ausdehnung der rechten Herzkammer. Der Geruch des Ozons ist so intensiv, dass man noch $^1/_{50\,000}$ desselben in der Luft zu erkennen vermag.

Hält man, nur wenige Augenblicke lang, einen Streifen Platinblech oder Goldblech in das Gas, so werden dieselben, als wenn man sie in eine chlorhaltige oder bromhaltige Atmosphäre getaucht hätte, negativ polarisirt, d. h., sie erlangen die Eigenschaft, mit gewöhnlichem Platin und Gold in einer leitenden Flüssigkeit einen Strom zu erregen, zu welchem sie sich als Kathode verhalten. Damit die Polarisation erfolge, ist erforderlich, dass die fraglichen Metalle die gewöhnliche Temperatur haben und auch nicht mit der dünnsten Schicht Flüssigkeit bedeckt sind; erhitztes Platin und Gold werden nicht polarisirt, eben so wenig die zuvor in Wasser getauchten Metalle.

Die chemischen Eigenschaften des Gases sind äusserst kräftig oxydirende:

Es zerstört unter passenden Umständen alle organischen Substanzen. Bringt man solche, z. B. Sägespähne, Humus, Eiweiss, Milch, in dasselbe, so verschwindet der Ozongeruch augenblicklich. Korke und Kautschukröhren werden davon zerfressen, was für das Arbeiten mit ozonhaltigen Gasen bemerkenswerth; man schützt Körke am besten durch einen Ueberzug von Siegellack. Pyrogallussäure, feste oder gelöste, wird zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, indem anfangs braune Zersetzungsproducte entstehen. Papier, das mit einer verdünnten Lösung von Guajacharz in Weingeist bestrichen ist, wird gebläut. Sehr deutlich zeigt sich die oxydirende Wirkung des Ozons an der Wirkung auf Farbstoffe; durch verdünnte Indigolösung oder durch Lackmustinctur gefärbte Papierstreifen werden darin rasch gebleicht. Auch Steinkohlentheerfarbstoffe werden durch Ozon zerstört [2]), so z. B. Fuchsin, Hofmann's Blau und Violett, Corallin, Jodgrün und Türkischroth. Anilinbraun wird in Gelb übergeführt, Anilinschwarz nicht verändert. Auch Kohlenpulver bringt den Ozongeruch sogleich zum Verschwinden.

Es oxydirt die Metalle, mit Ausnahme von Gold und Platin und der dem letzteren ähnlichen Metalle. Polirtes Silberblech überzieht sich darin mit braunem Silbersuperoxyde, eben so, aber langsamer, bildet sich auf Blei eine Schicht von braunem Superoxyd. Arsen wird bei Gegenwart von Feuchtigkeit zu Arsensäure oxydirt, Arsenflecke verschwinden daher in dem feuchten Gase. Die Oxydation der Metalle erfolgt begreiflich sehr rasch, wenn dieselben fein zertheilt sind, wenn sie als Feilspähne oder als Pulver in das Gas gebracht werden.

[1]) Vgl. auch A. Houzeau, Compt. rend. 75, 143. — [2]) Goppelsroeder, *Bulletin de la Société industrielle.* Mai 1875.

Das Manganoxydul der Manganoxydulsalze wird dadurch in Superoxyd verwandelt; Papierstreifen, mit einer Lösung von schwefelsaurem Mangan getränkt oder bestrichen, bräunen sich deshalb in dem Gase. Eben so werden Papierstreifen, welche mit einer Lösung von basisch-essigsaurem Blei getränkt sind, dadurch gebräunt, nachdem sie sich zuvor gelb gefärbt haben. Schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt sich in schwefelsaures Eisenoxyd; schweflige Säure wird zu Schwefelsäure; Salpetrigsäure-Salze werden zu Salpetersäuresalzen u. s. w.

Das Gas scheidet aus Jodmetallen Jod aus, z. B. aus Jodkalium; es bläut daher augenblicklich jodkaliumhaltigen Stärkekleister auf das Tiefste (Seite 66).

Schwefelmetalle werden dadurch zu Schwefelsäuresalzen oxydirt; ein von Schwefelblei bräunlich gefärbter Papierstreifen entfärbt sich daher in dem Gase, indem farbloses schwefelsaures Blei entsteht.

Gelbes Blutlaugensalz verwandelt sich in dem Gase unter Bildung von Kali in rothes Blutlaugensalz. Zinnchlorür wird zu Zinnchlorid u. s. w.

Es zerstört augenblicklich die Verbindungen des Wasserstoffs mit Schwefel, Phosphor, Jod, oxydirt bei Gegenwart von Feuchtigkeit Phosphor zu Phosphorsäure, Jod zu Jodsäure, übt, wie gesagt, die kräftigsten oxydirenden Wirkungen aus.

Nach Jouglet[1]) explodiren Nitroglycerin, Dynamit, Jodstickstoff, sowie Chlorstickstoff in einem Ozon enthaltenden Gefäss. Schiesspulver von Kaliumpikrat zersetzt sich langsam unter denselben Bedingungen, gewöhnliches Pulver verändert sich in Verlauf von sechs Wochen beträchtlich.

Es muss hierbei noch hervorgehoben werden, dass die meisten dieser Wirkungen des Ozons nur bei Gegenwart von Wasser (oder Wasserdampf) eintreten. Völlig trocknes Ozon ist auf trocknes Jodkalium, Blutlaugensalz, die meisten Metalle u. s. w. ohne jede Wirkung.

Zum Nachweis des Ozons bedient man sich gewöhnlich des Jodkaliumstärkekleisters oder des damit imprägnirten Papiers. Auch durch sehr geringe Mengen Ozon tritt sofort Bläuung ein (Schönbein's Ozonometer). Es ist aber bei dieser Reaction zu beachten, dass sie nicht allein durch Ozon, sondern auch durch Chlor, Brom, salpetrige Säure u. s. w. hervorgebracht wird. Houzeau bedient sich deshalb Streifen von rothem Lackmuspapier, welche zur Hälfte mit Jodkaliumlösung (1 : 100) befeuchtet sind (*papier de Tournesol vineux mi-joduré*). Bei der Einwirkung des Ozons bläut sich dann das eine Ende des Lackmuspapiers, indem Alkali frei wird:

$$O_3 + 2\,KJ + H_2O = O_2 + 2\,KOH + J_2.$$

Diese Reaction erfolgt nur durch Ozon, nicht durch die oben genannten Stoffe. Das nicht mit Jodkalium befeuchtete Ende des Lackmuspapiers muss roth bleiben zum Beweis, dass die Bläuung nicht durch einen Alkaligehalt der zu untersuchenden Luft hervorgebracht wurde. Sehr charakteristisch für Ozon ist auch die Ueberführung des farblosen Thalliumoxyduls in braunes Thalliumoxyd (Böttger). Man tränkt am besten[2])

[1]) Compt. rend. 70, 539. — [2]) E. v. Gorup-Besanez, Ann. Chem. Pharm. 161, 232.

Streifen schwedischen Filtrirpapiers mit einer frisch bereiteten, durch Fällung von schwefelsaurem Thalliumoxydul mit Barytwasser dargestellten 10procentigen Lösung von Thalliumhydroxydul, so dass jeder Quadratcentimeter des Papiers etwa 1 mg Oxydul enthält. Solches Thalliumpapier bräunt sich in ozonhaltiger Luft sofort, nicht in solcher, welche Oxyde des Stickstoffs enthält. Mit Guajactinctur oder Jodkaliumstärke befeuchtet wird ozonhaltiger Luft ausgesetzt gewesenes Thalliumpapier gebläut, auch wenn es noch nicht gebräunt war.

Eigenthümlich ist die Wirkung des Ozons auf Quecksilber; dasselbe verliert durch Ozon seinen Glanz und hängt sich als dünner Spiegel an das Glas. Wird Aethylen in stark ozonisirten Sauerstoff eingeleitet, so entzündet sich jede Blase unter heftiger Explosion. Bei einer Temperatur von — 110° und unter einem Druck von $3^1/_2$ Atmosphären lässt sich Ozon nicht zur Flüssigkeit verdichten. Durch Erhitzen auf 300 bis 400° wird es in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt (Marignac), nach Andrews und Tait schon bei 237° [1]. Nach Hollmann [2] entwickelt hierbei 1 Gewthl. Ozon 355·5 Wärmeeinheiten, nach neuern Untersuchungen von Berthelot [3] werden dagegen beim Ueberführen von 1 Molecül Ozon (48 Gewthle.) in gewöhnlichen Sauerstoff 29 600 Wärmeeinheiten frei, also würde 1 Gewthl. 616·6 Wärmeeinheiten entwickeln. Bei der Bildung von Ozon wird also Wärme verbraucht, d. h. der Gesammtwärmeinhalt (die Gesammtenergie) des Ozons ist grösser als der des Sauerstoffs.

Die Absorption des Ozons von Wasser war früher zweifelhaft. Nach Schönbein war Ozon nicht merklich in Wasser löslich, während es nach Williamson dem Wasser seinen Geruch und seine Eigenschaften ertheilen sollte. L. Carius hat neuerdings sicher nachgewiesen, dass Wasser nicht unbeträchtliche Mengen von Ozon aufzunehmen vermag. Carius fand zuerst [4], dass 1000 Raumtheile Wasser bei 1 bis 2·5° 5·11 Raumtheile Ozon (auf 0° und 0·76 m Druck reducirt) absorbiren, als er aber später [5] das Gas 9 bis 12 Stunden durch Wasser hindurch leitete, nahmen 1000 Raumtheile Wasser im Maximum 28·160 Raumtheile Ozon auf. Der ozonisirte Sauerstoff enthielt hierbei in 100 Raumtheilen 3·44 Raumtheile Ozon. Da die Gase gemäss ihres partiären Druckes absorbirt werden, der des Ozons aber immer nur ein sehr kleiner ist, so ist die Absorptionsgrösse für Wasser hiernach eine sehr erhebliche. Carius berechnet den Absorptionscoefficienten zu 0·834 bei + 1°, d. h. 1 Volum Wasser würde mit reinem Ozon zusammengebracht bei + 1° und 0·76 m Druck 0·834 Volum Ozon absorbiren.

Es war hierbei immer elektrolytisch dargestelltes Ozon angewandt. Für Ozon, das durch elektrische Entladung erhalten war, ergab sich der Absorptionscoefficient zu 0·635. Die Absorptionsgrösse vermindert sich schnell mit steigender Temperatur. Bei dreistündigem Einleiten nahmen 1000 cbcm Flüssigkeit bei 16·5° 6·107 cbcm Ozon (0° und 0·76 m Druck) aus ozonosirtem Sauerstoff auf, der in 100 cbcm 1·694 cbcm Ozon enthielt.

[1] L. Palmieri (Compt. rend. **74**, 1266) beobachtete Zerstörung des Ozons beim Hindurchleiten durch eine lange Glasröhre. Houzeau erklärt dies aus der Reibung der Luft an den Wänden des Glasrohres (Compt. rend. **74**, 1267). — [2] *Arch. neerland. d. scienc. ex. et nat.* 3, 260. — [3] Compt. rend. **82**, 1281. — [4] Deutsch. chem. Ges. 1872, 520. — [5] Ann. Chem. **174**, 1. Deutsch. chem. Ges. 1873, 806. Vgl. Rammelsberg, daselbst 1873, 603.

Schöne[1]) fand im Maximum für 1000 Theile Flüssigkeit bei 18·2° 8·81 cbcm Ozon (100 Gas enthielten 3·29 Ozon). Nach ihm ist der Absorptiontionscoefficient für 16·5 = 0·366.

Die wässerige Lösung des Ozons ist schon bei sehr geringem Gehalt durch den so charakteristischen Geruch und Geschmack des Ozons ausgezeichnet und schon bei einem Gehalt von 5 Volum Ozon in 1000 Volum Wasser ist der Geruch so auffallend, dass ein geübter Chemiker denselben kaum mit dem von salpetriger Säure, Chlor, chloriger oder unterchloriger Säure verwechseln kann. Empfindliches Lackmuspapier wird von concentrirtem Ozonwasser rasch gebleicht, bei geringem Ozongehalt zeigt sich aber vor der vollständigen Entfärbung ein eigenthümlicher Farbenton, der einer undeutlichen Röthung durch Säure ähnlich ist. Concentrirtes Ozonwasser gibt alle vorhin angegebenen Reactionen des gasförmigen Ozons. Thalliumoxydullösung bringt in verdünntem Ozonwasser schwer, in concentrirtem rasch die braune Fällung von Thalliumoxyd hervor. Die Bildung von Silbersuperoxyd gelingt dagegen nur schwer. Taucht man in concentrirtes Ozonwasser die Hand, so nimmt die Oberhaut reichlich Ozon in scheinbar unverändertem Zustande auf, und behält den Geruch auch nach dem Trocknen an der Luft. Mit ozonisirter Luft dargestelltes Ozonwasser enthält reichlich Salpetersäure, dagegen keine salpetrige Säure und kein Wasserstoffsuperoxyd. In der Technik wird jetzt auch hier und da Ozonwasser angepriesen. Dasselbe ist meist mit ozonisirter Luft dargestellt, und enthält häufig nur salpetrige Säure [2]) und Untersalpetersäure, oder gar unterchlorige [3]) Säure.

Lässt man ozonisirten Sauerstoff längere Zeit mit Wasser in Berührung, so vermindert sich der Ozongehalt schnell. Diese Verminderung rührt aber nur zum geringsten Theil von der Absorption des Ozons her, sondern hauptsächlich davon, dass Wasser Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff überführt. Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) bildet sich hierbei nicht[4]). Wohl aber entsteht dieses bei Oxydation einiger Körper durch Ozon. So bei der Einwirkung von Ozon auf Indigoschwefelsäure (A. und P. Thenard[5]), A. Houzeau[6]) und auf eine verdünnte Lösung von Ammoniak (Carius[7]):

$$2\,NH_3 + 4\,O_3 = N(NH_4)O_2 + H_2O_2 + 4\,O_2.$$

Es entsteht also bei der Oxydation des Ammoniaks durch Ozon salpetrigsaures Ammonium, Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoff. Freier Stickstoff wird durch Ozon unter keinen Umständen oxydirt. Wird Ozon mit einigen Hyperoxyden, wie Wasserstoffsuperoxyd, Blei und Bariumsuperoxyd, zusammengebracht, so geht das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff über, und die Superoxyde werden unter Sauerstoffentwickelung in gewöhnliche Oxyde verwandelt:

$$O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2\,O_2.$$

Alkohol und Aether werden durch Ozon zu Aldehyd und dann zu Essigsäure oxydirt. Auch hierbei entsteht Wasserstoffsuperoxyd [8]).

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1224. — [2]) R. Böttger, N. Rep. Pharm. **21**, 181. — [3]) Behrens, Dingl. pol. J. **208**, 78. Die Ozonindustrie ist von Lender für medicinische Zwecke ins Leben gerufen. Krebs, Kroll und Co. in Berlin verkaufen Ozonwasser je nach der Concentration (!) zu $\frac{1}{2}$ bis 1 Rmk. die Flasche. — [4]) Vgl. Schöne, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1224; Carius, Ann. Chem. **174**, 1. — [5]) Compt. rend. **75**, 458. — [6]) Compt. rend. **75**, 349. — [7]) Ann. Chem. **174**, 31. — [8]) A. Houzeau, Compt. rend. **75**, 142.

Wie schon früher angegeben, ist es nicht möglich reines Ozon darzustellen, sondern nur mehr oder weniger ozonisirten Sauerstoff. v. Babo und Claus[1]) erhielten Sauerstoff mit 17·22 Gew.-Proc. Ozon, und Houzeau solchen mit 564 mg Ozon im Liter, oder mit 34·23 Gew.-Proc.[2]). Eine stärkere Ozonisation ist bis jetzt nicht erreicht. Schafft man aber das gebildete Ozon immer wieder fort, z. B. durch Jodkalium, so lässt sich nach und nach aller Sauerstoff in Ozon überführen.

Wir gehen jetzt zur näheren Besprechung der Darstellung des Ozons über. Es lässt sich dasselbe auf dreifachem Wege erhalten: auf chemischem, auf elektrischem und auf elektrolytischem.

Auf chemischem Wege stellt man Ozon durch langsame Oxydation von Phosphor dar. In einen Ballon, wie er zur Versendung von Schwefelsäure verwendet wird (Fig. 40), bringt man ein paar Stücke Phosphor,

Fig. 40.



die man durch Abkratzen von der weissen Kruste, welche sich bei längerem Aufbewahren unter Wasser auf demselben bildet, befreit hat, und so viel laues Wasser, dass der Phosphor nur zur Hälfte mit Wasser bedeckt ist. Man verschliesst die Mündung der Flasche lose mit einem Stöpsel und überlässt nun das Ganze bei einer Temperatur von 16 bis 20° C. mehrere Stunden sich selbst. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Luft des Ballons so stark ozonisirt, dass ein feuchtes Jodkaliumstärkepapier, in den Ballon eingeführt, augenblicklich schwarzblau wird. Nach Schönbein kann so ein Ozongehalt der Luft von $^1/_{1300}$ erreicht werden; 1 Thl. Phosphor kann 0·43 Thle. Ozon liefern. In der Vorlesung stellt man zweckmässig folgende Versuche an: Ein mit Bleioxydhydrat bestrichener Papierstreifen wird in dem Ballon allmälig braun (Bleisuperoxyd), ebenso ein mit Manganoxydullösung getränkter, ein mit Schwefelblei braun gefärbter wird gebleicht, indem Bleisulfat, $PbSO_4$, entsteht), Indigolösung entfärbt, Guajactinctur gebläut, ein feuchtes blankes Silberblech bedeckt sich allmälig (nach etwa einer halben Stunde) mit einer schwarzen Kruste von Silbersuperoxyd. Nach Marignac findet in einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff anscheinend stärkere Ozonbildung

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 297. v. Babo und Claus geben hier 5·74 Gew.-Proc. an, haben aber nur das bei der Gleichung:

$$O_3 + 2\,KJ + H_2O = J_2 + 2\,KHO + O_2$$

wirksame Sauerstoffatom, also nur den dritten Theil des wirklich vorhandenen Ozons in Rechnung gezogen. — [2]) Compt. rend. 74, 256. Houzeau sagt hier, dass er 188 mg im Liter erhalten habe, aus seinen Vergleichen mit anderen Daten geht aber hervor, dass er ebenfalls nur das eine auf Jodkalium wirkende Sauerstoffatom gerechnet hat.

statt als in Luft, aber der Phosphor erwärmt sich so stark, dass Explosionen eintreten können. Eine kaum riechbare Spur von Ammoniak in der Luft verhindert die Ozonbildung, ebenso Aethylen, von dem schon $^1/_{400}$ genügt. Auch Weingeist, ätherische Oele, überhaupt Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors (siehe bei diesem) verhindern, verhindern auch die Ozonbildung.

Manche Körper, hauptsächlich organische, wie z. B. Terpentinöl, Citronenöl und andere ätherische Oele haben, wie schon früher angeführt, die Eigenschaft, im Sonnenlicht Sauerstoff aufzunehmen und denselben zum Theil in Ozon überzuführen. C. T. Kingzett [1]) hat Beobachtungen über die Menge des absorbirten Sauerstoffs angestellt:

Angewandte Oele	Absorbirter Sauerstoff in cbcm.	Anzahl der Tage	Täglich absorbirt in cbcm.
Bergamottöl	12 (Sauerstoff angewandt)	4	3
Wachholderöl	5 „	2	2·5
Cubebenöl	4 „	2	2
Naphta	25 „	33	0·7
Terpentinöl im Sonnenschein	220 „	6	36·6
Terpentinöl im Schatten	20 „	36	0·6
„ „ „	10 (Luft angewandt)	14	0·75

Ist das Terpentinöl feucht, so bildet sich auch etwas Wasserstoffsuperoxyd. Man nennt die Körper, welche Sauerstoff aufzunehmen und zu ozonisiren vermögen, Ozonträger. Diese geben zuweilen ihren Sauerstoff ohne Weiteres an oxydirbare Körper ab, zuweilen aber erst unter Mitwirkung eines dritten, der ihn von dem einen Körper auf den anderen gewissermaassen überträgt. Solche übertragende Körper sind meist organische, worunter insbesondere die Blutzellen (Hämaglobin) zu erwähnen sind; es gehören dazu aber auch anorganische, wie z. B. Platin, als Platinmohr oder Platinschwamm, und Eisenoxydulsalze.

Für Vorlesungszwecke bedient man sich am besten des Terpentinöls. Dasselbe wird unter häufigem Schütteln einige Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt (es muss den Korkstopfen ähnlich wie Chlor bleichen), und dann werden zwei oder drei Tropfen des so ozonisirten Oels in einigen Grammen Guajactinctur gelöst, es tritt so direct keine Bläuung der Guajactinctur ein, sofort aber erfolgt dieselbe, wenn man etwas Platinmohr, Eisenvitriollösung oder Blutkörperchenlösung zusetzt. Indigolösung wird beim Schütteln mit dem ozonisirten Terpentinöl nur langsam gebleicht, schnell aber bei Zusatz der eben genannten Substanzen. Statt Terpentinöl kann man auch Aether oder Bittermandelöl anwenden. Nach Fudakowsky [2]) nimmt auch Benzin

[1]) Chem. Soc. J. (2) **12**, 511. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 106. Vgl. Schaer, daselbst S. 406.

(Siedepunkt über 30°, steigend bis 100° und darüber) in nur zum Theil damit gefüllten Gefässen und unter häufigem Schütteln bei Sommertemperatur dem Sonnenlicht ausgesetzt oxydirende Eigenschaften an, und die darüber stehende Luft zeigt Ozonreaction. Es scheint hierbei auch die Verdunstung eine Rolle zu spielen.

Auf chemischem Wege lässt sich das Ozon sehr bequem auch durch Uebergiessen von übermangansaurem Kalium mit Schwefelsäure darstellen. Es entsteht dabei schwefelsaures Mangan, schwefelsaures Kalium, Wasser und Sauerstoff und letzterer ist stark ozonisirt:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + O_5.$$

Man bringt das völlig trockene gepulverte übermangansaure Kalium in einem kleinen, mit Kork- (nicht Gummi-) stopfen versehenen Gasentwickelungskölbchen, dessen Trichterröhre in einem Präparatengläschen steht, allmälig mit 3 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure zusammen. Das entweichende Gas wird ohne Anwendung von Kautschuk in Kölbchen geleitet und in diesen die oben genannten Reactionen angestellt. Die Bildung von Silbersuperoxyd gelingt so sehr gut. Man lässt das Gas in ein Kölbchen treten, in welchem sich eine blank geputzte Silbermünze befindet; schon nach wenigen Secunden ist diese mit einem grauschwarzen Ueberzuge von Silbersuperoxyd bedeckt. Zu manchen Versuchen genügt es, das gepulverte übermangansaure Kalium in einer Porcellanschale mit Schwefelsäure zu übergiessen. Lässt man auf die Oberfläche des Gemisches Leuchtgas aus einem (am besten etwas erwärmten) Bunsen'schen Brenner treten, so entzündet sich dieses, lässt man ätherische Oele hinzutropfen, so erfolgt oft unter Explosion Entflammung. Man bringt zu diesem Versuch am besten 10 bis 12 Tropfen solcher Oele in ein Schälchen und berührt sie dann mit so viel von genanntem Gemisch, als an dem Ende eines in dasselbe eingetauchten massigen Glasstabes hängen bleibt. Citronenöl und Terpentinöl entzünden sich so mit Explosion, Bittermandelöl, Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol, Schwefelkohlenstoff gewöhnlich ohne Explosion. Reibt man staubtrockenes übermangansaures Kalium mit trockener Gallussäure in einem Porcellanmörser zusammen, so erfolgt Entzündung unter Funkensprühen. Auch Tannin entzündet sich bei gleicher Behandlung (Böttger[1]).

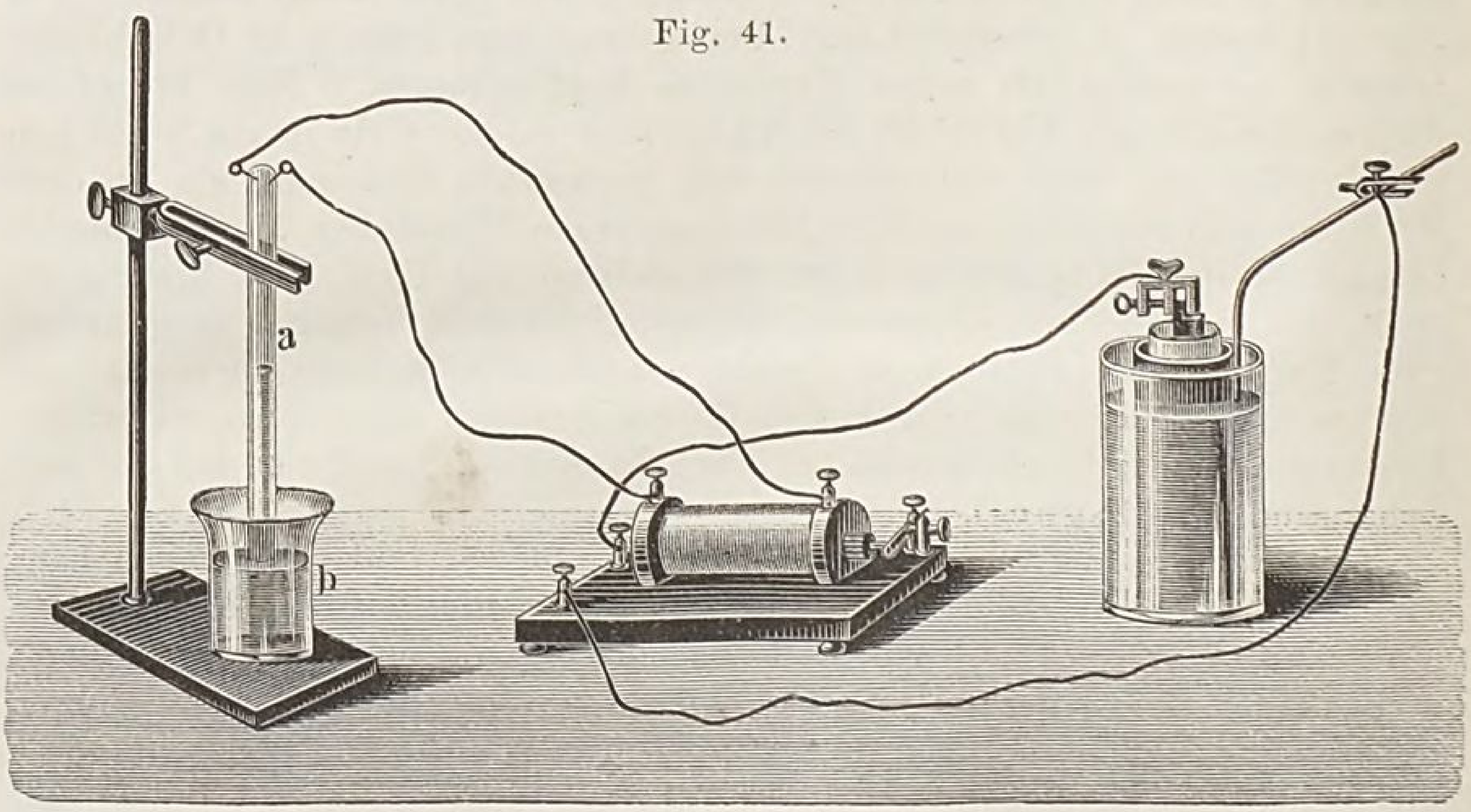
Ebenso wie aus übermangansaurem Kalium entsteht auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf saures Kaliumchromat, $Cr_2O_7K_4$, Bariumsuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, wenn auch schwächer ozonisirter Sauerstoff. Auch der Sauerstoff, der beim Erhitzen von krystallisirter Ueberjodsäure auf 130 bis 135° entsteht, ist ozonisirt. Die Ueberjodsäure zerfällt bei dieser Temperatur in Jodsäureanhydrid, Wasser und Sauerstoff. H. Croft[2]) hat beobachtet, dass bei der Krystallisation syrupdicker Jodsäure über Schwefelsäure sich Ozon bildet, und nach Schönbein ist auch der aus Bleisuperoxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd und chlorsauren Salzen durch Erhitzen dargestellte Sauerstoff ozonhaltig. Ch. T. Kingzett[3]) fand sogar, dass aus Mangansuperoxyd durch Glühen erhaltener und mit Natronlauge gewaschener Sauerstoff Jodkaliumkleister bläue.

[1]) Pogg. Ann. Jubelb. d. 1874, 156. — [2]) Chem. News 25, 87. — [3]) Chem. News. 25, 242.

Auch durch die Pulver edler Metalle, wie des Goldes und Platins, vermag der Sauerstoff ozonisirt zu werden. Diese Metalle nehmen im fein vertheilten Zustande ein bedeutendes Vielfaches an Sauerstoff auf, ohne sich mit demselben zu verbinden. Bringt man etwas solchen Platinpulvers in eine verdünnte Jodkalium-Stärkelösung, so färbt es dieselbe sofort intensiv blau.

Eine sehr ergiebige Methode zur Darstellung des Ozons ist die Einwirkung von Elektricität auf atmosphärische Luft oder reinen Sauerstoff. Verbindet man die Platindrähte eines Eudiometers (Fig. 41), welches in ein Jodkaliumlösung und Stärkekleister enthaltendes Becherglas eintaucht und einige Cubikcentimeter Sauerstoff enthält, mit den Leitungsdrähten eines Inductionsapparates, so färbt sich, nachdem die Funken einige Zeit übergeschlagen, der obere Theil der Stärkelösung durch das gebildete Ozon sofort blau. Ist das Rohr beinahe ganz mit Sauerstoff gefüllt, so muss man nach Unterbrechung des Funkenstromes das Rohr mit dem Daumen verschliessen und seinen Inhalt durchschütteln. Bei dem Durchschlagen der Funken durch Sauerstoff wird verhältnissmässig immer nur wenig Ozon gebildet. Wendet man atmosphärische Luft an, so bildet sich noch weniger, aber ziemlich viel Oxyde des Stickstoffs. A. Houzeau[1]) gibt hierüber Folgendes an: Die Ozonbildung mittelst der Funken des Inductionsapparates ist bedeutender in erneuter als in abgeschlossener Luft, und es bildet sich mehr Ozon am negativen als am positiven Pole. Die Ozonbildung nimmt nur bis zu einem gewissen Punkte

Fig. 41.



mit der Dauer des Elektrisirens zu, vermehrt sich mit der Intensität der Elektricität, vermindert sich, wenn man den Abstand der Elektroden vergrössert, wechselt mit der Länge oder Oberfläche derselben und vermehrt sich unter sonst gleichen Umständen bei Benutzung der Wirkung zweier Elektroden. Es bildet sich auch Ozon, wenn die Elektroden ihrer ganzen Länge nach mit dünnen Glasröhren umgeben sind, mögen diese am Ende

[1]) Compt. rend. 70, 1286.

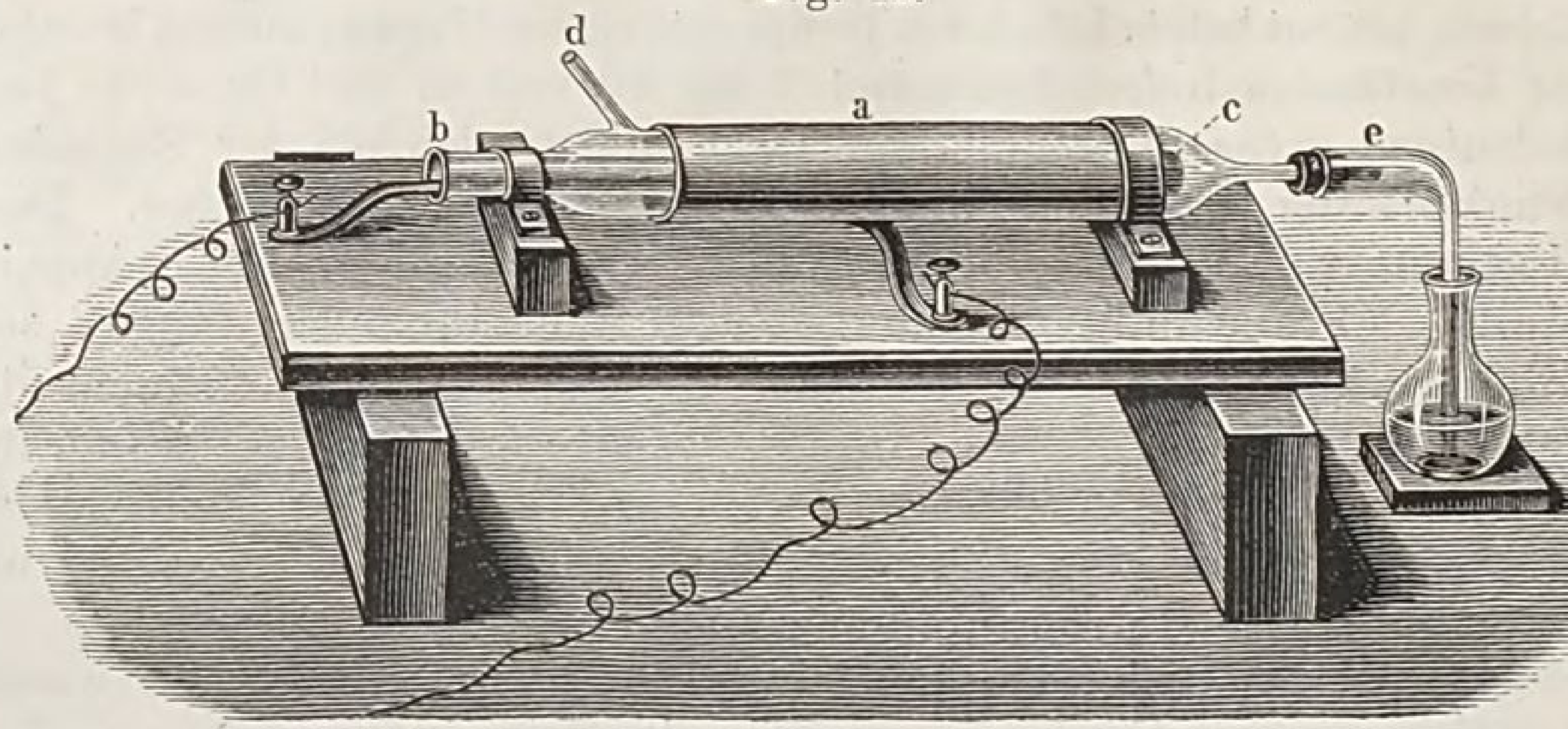
offen oder geschlossen sein, jedoch weniger, als wenn der Sauerstoff ungehinderten Zutritt zu den Platindrähten hat. Auch in diesem Falle varirt die Ozonbildung mit der Länge und der Oberfläche der Elektroden. Die Ozonbildung nimmt beträchtlich bei Temperaturerniedrigung zu und bei sonst gleichen Umständen liefert Sauerstoff 7 bis 10 mal so viel Ozon als Luft.

Bedeutend grössere Mengen von Ozon bilden sich bei der Entladung ohne Funken, der sogenannten stillen oder dunklen Entladung. Diese stille Entladung kommt in dem von v. Babo construirten Apparat (Babo'sche Röhre) zur Anwendung. Zwölf ungefähr 5 dcm lange, sehr feine Kupferdrähte, wie man sie zum Ueberspinnen von Geigensaiten gebraucht, werden jeder an dem einen Ende mit einem feinen Platindrahte durch Zusammendrehen in leitende Verbindung gebracht. Jeder dieser Drähte kommt nun in eine möglichst dünn ausgezogene, etwa 0·3 mm weite dünnwandige Glasröhre, deren Länge so sein muss, dass das Platinende einige cm hervorragt. Hinter dem Kupferdrahtende werden die Glasröhren zugeschmolzen, um den Platindraht werden sie ebenfalls zugeschmolzen. Je sechs dieser Röhren vereinigt man zu einem Bündel, indem man die feinen Platindrähte um einen stärkeren Platindraht wickelt. Beide Bündel werden hierauf in eine etwa 7 mm weite Glasröhre von 6 dcm Länge eingeschoben und zwar so, dass das Platinende des einen Bündels nach rechts, das des anderen Bündels nach links liegt und dass die Röhren des einen Bündels möglichst gleichmässig unter die des anderen Bündels vertheilt sind. Die stärkeren Platindrähte der beiden Bündel werden seitlich durch die Wand der äusseren Röhre herausgeführt, wozu Oeffnungen vorbereitet sind, und eingeschmolzen. Die Röhre ist an beiden Enden offen, so dass ein Luftstrom hindurchgeleitet werden kann. Setzt man nun die aus der Röhre heraustretenden Platindrähte mit den Enden der Pole des Inductionsapparats in Verbindung, so gehen die Entladungen vor sich von den sechs Drähten des einen Bündels zu den sechs Drähten des anderen Bündels, durch die Glaswände der feinen Röhren hindurch und durch den zwischen diesen durchgeführten Luftstrom. Die feinen Röhren müssen so dicht an einander liegen, dass sie sich vielfach berühren und nur sehr enge Wege für den Luftstrom übrig lassen. Der auf der ganzen Länge der feinen Röhren erfolgende Uebergang der Elektricität findet ohne Funken und ohne starkes Geräusch statt. Beim Annähern des Ohrs hört man ein schwaches knatterndes Geräusch und im Dunkeln leuchtet das Bündel der Röhren in der ganzen Länge mit röthlich-violettem Lichte. Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass die Drähte in den Glasröhren auch ganz Platindrähte sein können.

Ein einfacherer und sehr wirksamer Apparat ist in Fig. 42 (a. f. S.) abgebildet. Eine ungefähr 1·8 cm weite Glasröhre (*a*) ist auf ihrer äusseren Fläche in einer Länge von circa 21 cm mit Stanniol überzogen. In der einen Oeffnung der Röhre bei *b* befindet sich eine innen versilberte oder mit Stanniol beklebte Glasröhre eingeschmolzen, deren Durchmesser nur 1 cm beträgt, so dass zwischen dieser inneren Röhre und der äusseren Mantelröhre ein Zwischenraum bleibt, in welchem das durch *d* eintretende Sauerstoffgas passiren kann. Da das Ende *c* der inneren Röhre zugeschmolzen ist, so bleibt dem Sauerstoffgas nur der Ausweg durch *e* gestattet. Die beiden Metallbelegungen werden mit einem kräftigen Inductions-

apparate verbunden, während man durch concentrirte Schwefelsäure getrocknetes Sauerstoffgas bei *d* in langsamem Strome eintreten lässt.

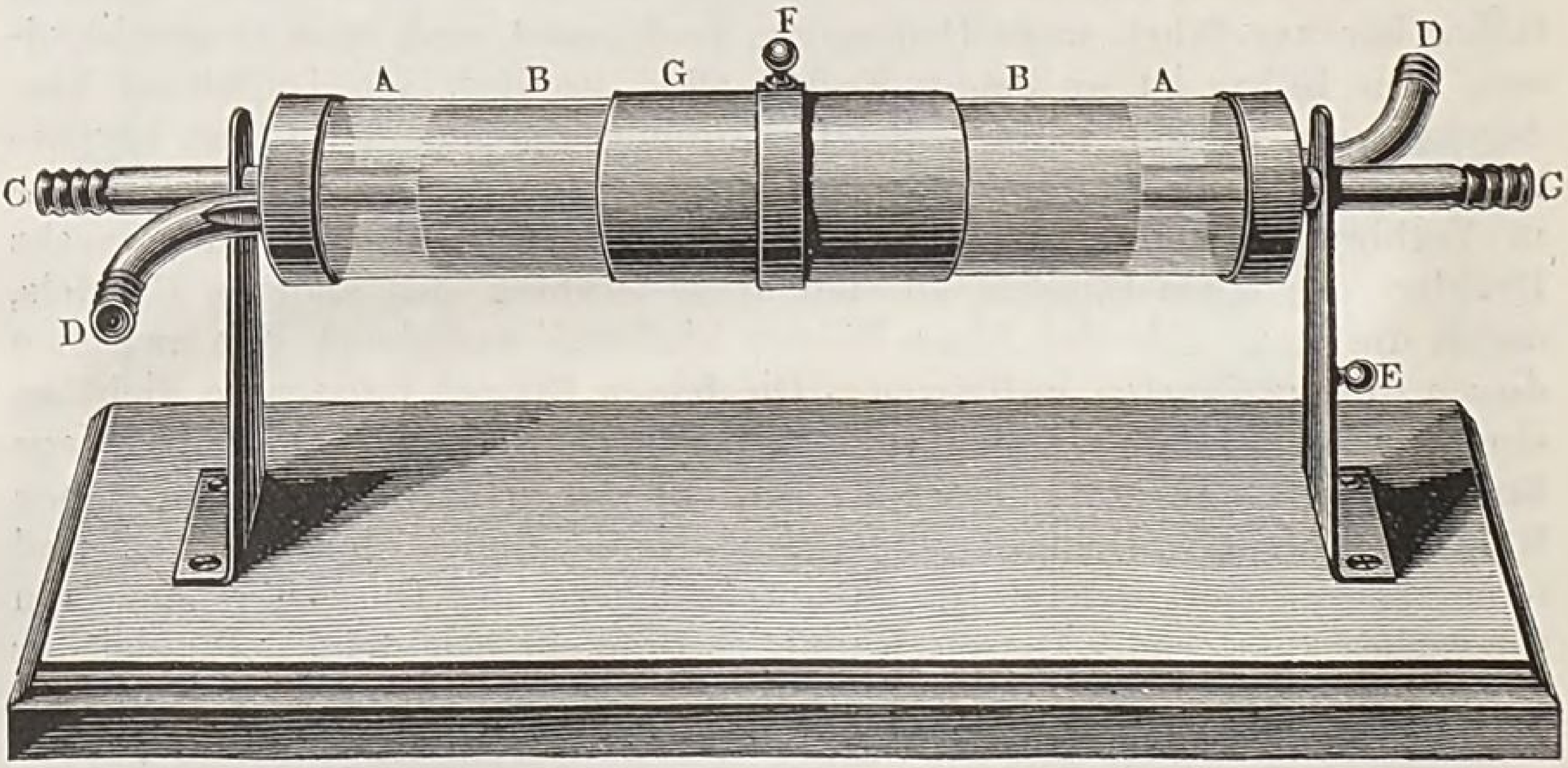
Fig. 42.



Dieser Apparat ist zuerst von Werner Siemens im Jahre 1857 beschrieben worden.

Derselbe hat den Nachtheil, dass er sehr zerbrechlich ist und dass er sich bei länger andauerndem Gebrauch nach und nach erhitzt, wodurch der Ozongehalt des durchgeleiteten Sauerstoffs erniedrigt wird. T. Wills[1]) hat deshalb diesen Apparat folgendermaassen modificirt (Fig. 43): *AA* ist

Fig. 43.



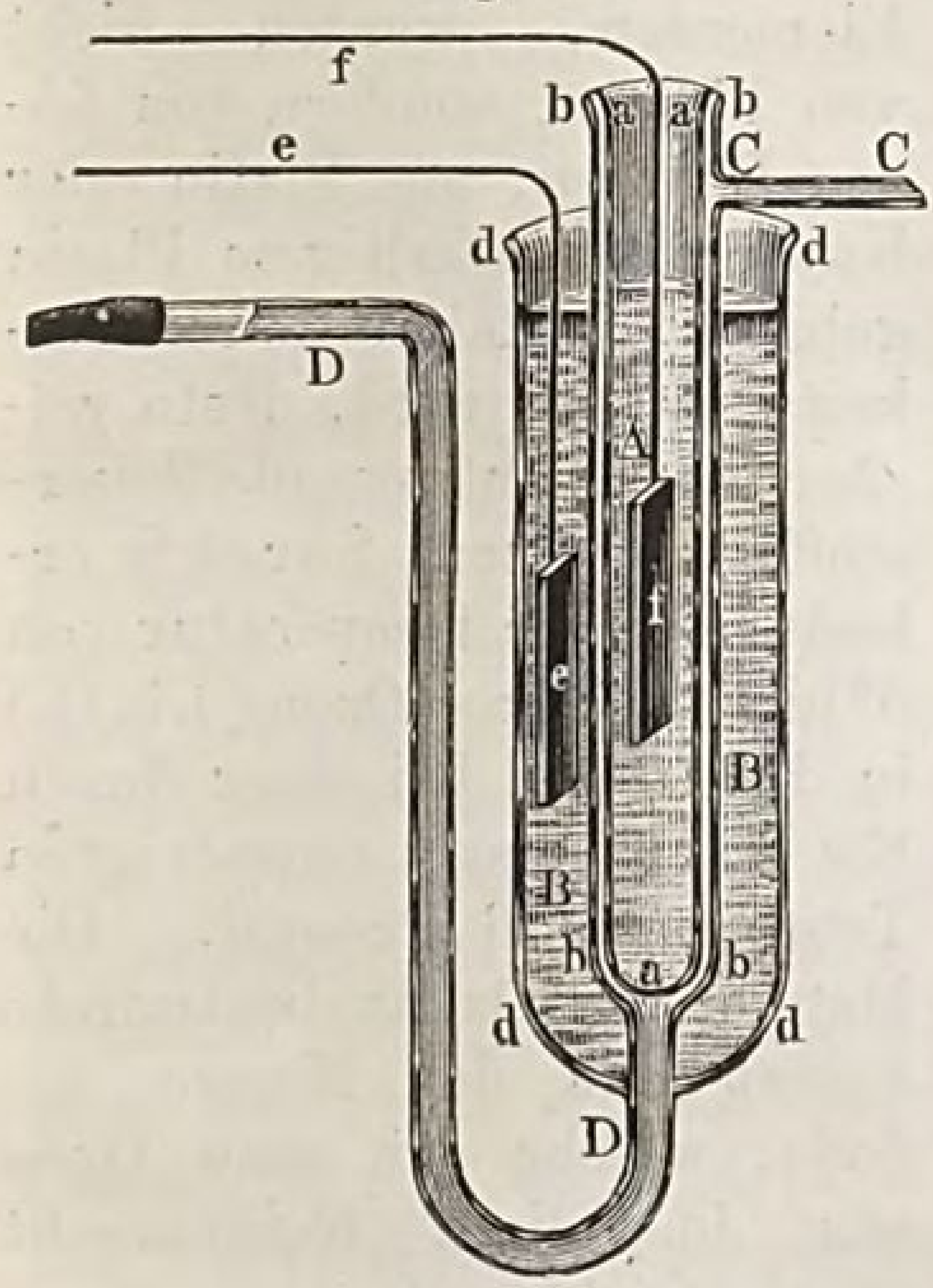
eine Glasröhre von etwa 1 Zoll Durchmesser und von durchgängig gleichem Kaliber; die beiden Enden derselben sind mit messingenen, auf der inneren Seite mit Schellack überzogenen Deckeln geschlossen. In das Innere der Röhre ist ein hohler Metallcylinder *BB*, dessen Durchmesser nur um eine Kleinigkeit geringer als der der Röhre *AA* ist, und der auch etwas kürzer ist, eingefügt. Dieser Cylinder, der an der Aussenfläche mit Zinnfolie[2]) belegt ist, wird durch eiskaltes Wasser, welches durch die Röhre *CC*

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 769. — [2]) Zinn wird am wenigsten von Ozon angegriffen.

strömt, abgekühlt. Das zu elektrisirende Gas tritt ein und aus durch die Röhren *DD*, und passirt den Raum zwischen Metallcylinder und Glasröhre; die Cylinderfläche bildet die eine, ein Streifen Zinnfolie *G* auf der Aussenfläche der Röhre *A* die andere der elektrisirten Flächen. Die beiden Fixirschrauben *F* und *E* dienen zum Verbinden mit dem Inductionsapparat. Dieser Apparat wird von den englischen Mechanikern Tisley und Spiller [1]) in den Handel gebracht.

A. Boillot [2]) wendet bei dem Siemens'schen Apparat statt der Metallbelegungen Retortenkohle an, die er in das innere Rohr und in den Zwischenraum des weiteren und engeren Rohres bringt. Der Apparat bietet aber so keine besondere Vorzüge. Sehr wirksam soll eine Abänderung des Siemens'schen Apparates von Houzeau [3]) sein. Nach dieser geht der Sauerstoff durch ein Glasrohr, in dessen Axe ein Stück weit ein Platindraht als einer der Pole verläuft, während der andere Poldraht auf derselben Erstreckung das Rohr von aussen umwindet. A. Thenard [4]) benutzt statt der Metallpole eine Lösung von Antimonchlorür in Chlorwasserstoffsäure, welche die Elektricität sehr gut leitet. Von den zwischen drei dünnwandigen Glasröhren mit derselben Axe eingeschlossenen Räumen sind der innere cylinderförmige und der äusserste ringförmige mit oben genannter Lösung gefüllt, in welche die Pole der Inductionsspirale münden. Der Sauerstoff strömt durch den zwischen beiden enthaltenen engen ringförmigen Raum. Man erhält so in 12 Minuten 27·6 mg Ozon (d.h. O_3), und nach 50stündiger Arbeit noch immer 25·5 mg, während Metallröhren oder mit Quecksilber gefüllte Glasröhren bei anfangs fast gleicher Leistung in Folge Veränderung ihrer Oberfläche rasch an Wirksamkeit einbüssen. Diese Oberflächenveränderung der Metallanoden besteht in der Bildung von Unebenheiten, kleinen Zacken und Spitzen, bei Quecksilber enthaltenden Glasröhren in allmäligem Rauhwerden der Oberflächen der Glasröhren, welche sich mit Glasstaub bedecken. Nach diesem Princip hat Wislicenus [5]) den in Fig. 44 abgebildeten Apparat construirt. Das dünnwandige Rohr *aaa* ist von einem wenig weiteren ebenfalls dünnwandigen Rohr *bbbb* umgeben und im Innern mit einem Gemisch gleicher Theile Wasser und concentrirter Schwefelsäure gefüllt. Der äussere Cylinder *dddd* enthält ebenfalls diese Flüssigkeit. Durch *D* tritt der Sauerstoff ein, passirt den engen Zwischenraum zwischen *bbbb* und *aaa*, in welchem er durch die Pole *cf* eines kräftigen Inductionsapparates der Wirkung eines elektrischen Stromes ausgesetzt wird, und

Fig. 44.



[1]) Nature 8, 148 (1873). — [2]) Compt. rend. 75, 214 und 1712. — [3]) Compt. rend. 74, 256. — [4]) Compt. rend. 75, 118 und 1735. — [5]) Regnault-Strecker's Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie, 9. Aufl., bearbeitet von J. Wislicenus, Braunschweig, 1877, S. 73.

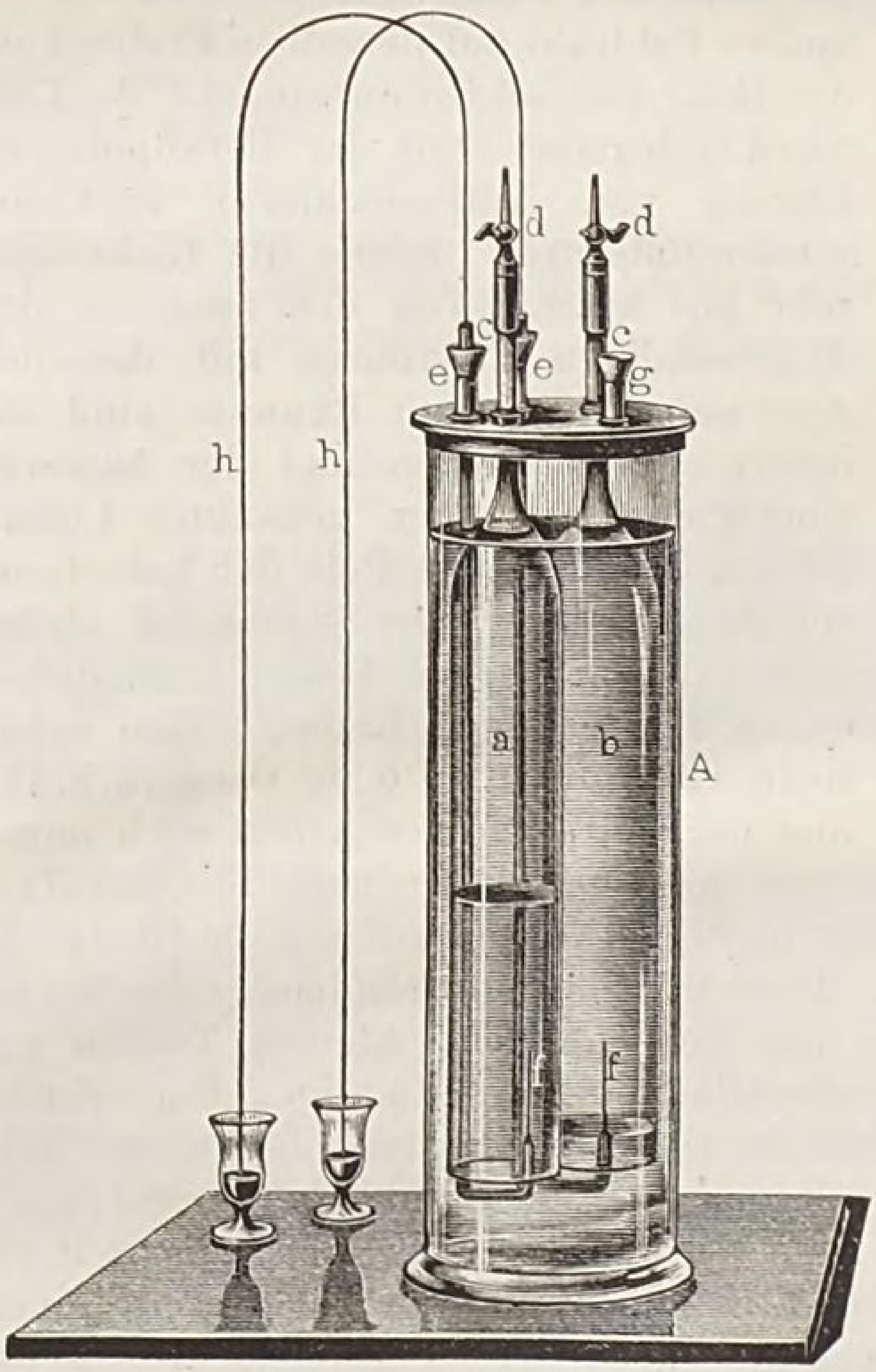
tritt durch den Ansatz *cc* stark ozonisirt wieder aus. Einen ähnlichen, sehr zweckmässigen Apparat hat auch H. Kolbe [1]) beschrieben.

Bei allen genannten Apparaten kann man sich statt des Inductionsapparates auch mit Vortheil einer Holtz'schen Inductionselektrisirmaschine bedienen (Wright [2]), Gianetti und Volta [3]).

Unterwirft man Wasser der Wirkung des elektrischen Stromes, so spaltet es sich wie schon erwähnt in seine Componenten, es zerfällt in Wasserstoff und Sauerstoff. Der so entwickelte Sauerstoff ist aber stets ozonhaltig. Man kann auf diese Weise sehr reinen, namentlich von Stickstoff resp. Stickstoffoxyden völlig freien, ozonisirten Sauerstoff erhalten.

Die zur Elektrolyse dienende Flüssigkeit ist ein Gemenge aus 1 Vol. reiner concentrirter Schwefelsäure und 5 bis 6 Vol. Wasser. Die Polenden einer kräftigen Bunsen'schen Batterie von 10 bis 12 Elementen, werden nicht von Platten, sondern von feinen Drähten, aus Platin oder besser iridiumhaltigem Platin gebildet. Je kälter die Flüssigkeit gehalten wird, desto reicher ist das auftretende Sauerstoffgas an Ozon. Soret [4]) erhielt bei einer Temperatur von 5° bis 6° C. 3 Proc. Ozon (d. h. O_3) in dem Gase, bei einer durch Eis und Kochsalz erniedrigten Temperatur 6 Procent. Die Menge des Ozons bestimmte Soret aus der Menge des Jods, welche von dem Ozon aus Jodkalium freigemacht wurde (siehe unten).

Fig. 45.



Um das ozonhaltige Gas in constantem Strom zu erhalten bedient man sich eines U-Rohres, dessen einer Schenkel mit einem trockenen, die Gasleitungsröhre und die positive Elektrode tragenden Kork verschlossen ist. Zweckmässiger noch ist der Apparat Fig. 45. Der Cylinder *A* enthält die verdünnte Säure, und in den engeren Cylindern *a* und *b*, welche die Pole *ff* einer Bunsen'schen Batterie enthalten, entwickelt sich am positiven Pole ozonisirter Sauerstoff, am negativen Wasserstoff. Durch einen der Hähne *d* kann man das ozonisirte Gas austreten oder im Cylinder sich ansammeln lassen. — Bei

[1]) Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie, Braunschweig, 1877, 106. — [2]) Chem. News **26**, 113. — [3]) Gazz. chim. ital. **4**, 471; **5**, 439. — [4]) Pogg. Ann. **118**, 623.

dieser Elektrolyse des Wassers bildet sich auch immer etwas Wasserstoffsuperoxyd (Meidinger[1]).

Auch bei der Bildung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff bildet sich, wie bereits Schönbein gefunden, Ozon. Zerlegt man nach Böttger[2]) schwach angesäuertes Wasser durch den elektrischen Strom, zerstört das am positiven Pole gebildete Ozon durch Hinzufügen einiger Cubikcentimeter Aetzkalilauge, und vereinigt dann die gebildeten Gase durch Annäherung einer brennenden Kerze, so wird Jodkaliumstärkepapier beim Hineinbringen in den Cylinder, welcher das Gasgemenge enthielt, gebläut. Diese Ozonbildung steht aber nicht isolirt da, sondern es scheint sich überhaupt bei den meisten Verbrennungen in Sauerstoff oder Luft Ozon zu bilden. Um dies in Vorlesungen zu zeigen, füllt man einen etwa 1 l fassenden Kolben ganz mit Sauerstoffgas, giesst etwas Jodkaliumstärkekleister in den Kolben und führt eine kleine Wasserstoffflamme, welche aus einer Platinspitze brennt, in den horizontal gehaltenen Kolben ein. Nach einer viertel Minute entfernt man die Wasserstoffflamme und schüttelt das Gefäss um. Sogleich färbt sich der eingebrachte Stärkekleister tief blau. Stülpt man nach Pincus[3]) über eine kleine, aus einer feinen Metallspitze brennende Wasserstoffflamme ein kaltes und reines Becherglas, so riecht der Inhalt des Glases so stark nach Ozon, wie das Innere einer soeben entladenen Leydener Flasche. Auch bei der Verbrennung von Leuchtgas bildet sich Ozon. Saugt man nach C. Than[4]) die Luft, welche das untere $^2/_3$ der Flamme eines Bunsen'schen Brenners umgibt, durch eine mit wenig Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumstärkelösung, so färbt sich diese schnell blau. Ausserdem zeigt die Luft unverkennbar den Geruch des Ozons. Bei einer Kerzen- oder Weingeistflamme kann man aus der Nähe des unteren blauen Theiles der Flamme das meiste Ozon gewinnen. Das Saugen muss so rasch geschehen, dass der Saum der Flamme durch den Luftstrom aus seiner normalen Lage gebracht wird, doch nicht so rasch, dass auch unverbrannte Gase der Flamme mitgerissen werden, da diese Gase das Ozon sofort zerstören. Das Ozon lässt sich auch dadurch nachweisen, dass Wasser, welches mit einem Tropfen Mangansulfat und einigen Tropfen Kalilauge versetzt ist, in Folge der Bildung von Mangansuperoxyd gebräunt wird. Ungefähre Bestimmungen ergaben einen Gehalt bis zu 0·00003 Thln. Ozon. Auch nach W. Radulocoitsch[5]) bildet sich beim Verbrennen von Wachs, Stearin, Magnesium und Petroleum (jedoch nicht in den gewöhnlichen Lampen) Ozon. Beim Verbrennen von Holzkohle bildet sich dagegen nach Than kein Ozon. Than findet eine Erklärung hierfür darin, dass bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff 1 Mol. Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff zu Wasser zusammentritt und sich dann das andere Atom Sauerstoff mit 1 Mol. Sauerstoff zu 1 Mol. Ozon: O_3, vereinigt, während bei der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlensäure beide Atome des Sauerstoffmolecüls sich gleichzeitig mit dem Kohlenstoff verbinden,

[1]) Ann. Chem. Pharm. **88**, 57. Vgl. T. le Blanc, Compt. rend. **75**, 537. — [2]) N. Rep. Pharm. **23**, 372. — [3]) Pogg. Ann. **144**, 480. — [4]) J. pr. Chem. (2) **1**, 415. Vgl. O. Löw, Zeitschr. Chem. 1870, 65; Böttger, Chem. Centr. 1870, 161; Löw, Zeitschr. Chem. 1870, 269; Böke, Chem. News **22**, 57; Schnauss, Arch. Pharm. (2) **142**, 193. — [5]) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1874, 1454 (Corresp.).

wodurch die Bildung des Ozons unmöglich wird[1]). Rumine[2]) hat in England, Löw[3]) in Frankreich 1872 ein Patent darauf erhalten, Ozon durch Einblasen kalter Luft in die Bunsen'sche Flamme zu erzeugen.

Einige Chemiker glaubten gefunden zu haben, dass der von den Pflanzen ausgeschiedene Sauerstoff ozonhaltig sei, neuere Untersuchungen namentlich von J. Belluci[4]) haben aber gezeigt, dass dies nicht der Fall ist.

E. v. Gorup-Besanez[5]) hat nachgewiesen, dass Ozon bei jeder hoch gesteigerten Wasserverdunstung sich bildet. Deshalb ist die Luft in der Nähe von Gradirhäusern stets ozonreicher als normale Luft. Auch in der Nähe von Rieselständern, wie sie zur Berieselung der Rasenplätze in botanischen Gärten dienen, wird Jodkaliumstärkepapier nach 12 Stunden stark gebläut und Thalliumpapier gebräunt, während dieselben Papiere in einiger Entfernung nicht verändert werden. Belluci[6]) beobachtete in der nächsten Nähe der Wasserfälle von Termi und der von Trollhättan (Schweden) einen starken Ozongehalt der Luft.

Auch die normale atmosphärische Luft enthält stets geringe Mengen Ozon. Der Gehalt der Landluft an Ozon (d. h. O) 2 m über dem Boden ist nach Houzeau[7]) im Maximum $\frac{1}{450000}$ ihres Gewichtes oder $\frac{1}{700000}$ ihres Volums. Derselbe ist variabel und nimmt mit der Erhebung über den Boden zu. Er ist auch abhängig von den Jahreszeiten. Der Ozongehalt der Luft ist verhältnissmässig sehr gross im Frühling, gross im Sommer, schwach im Herbst und am schwächsten im Winter. Er erreicht sein Maximum in den Monaten Mai und Juni, sein Minimum im December und Januar. Ausserdem ist der Ozongehalt bei Regen und Wind grösser als bei trockenem und ruhigem Wetter[8]). Ebenso steigt bei Gewittern und Stürmen der Ozongehalt plötzlich sehr bedeutend[9]). — Zenger[10]) fand in 100 Litern Luft 0·001 bis 0·002 mg Ozon.

Die Luft grösserer Städte enthält gewöhnlich kein oder doch nur sehr wenig Ozon. Es wird dasselbe hier durch die in der Atmosphäre enthaltenen organischen Stoffe, oder die aus den Schornsteinen der Fabriken stammende schweflige Säure zerstört. Auch auf dem Lande ist in Zimmern, selbst in gut ventilirten, kein Ozon enthalten.

Der Ursprung des atmosphärischen Ozons liegt wahrscheinlich in der Weckselwirkung elektrisch geladener Wolken mit dem Boden. Wir haben vorhin gesehen, dass durch die dunkle Entladung bedeutend mehr Ozon entsteht als durch das Ueberschlagen von Funken, und dass im letzteren Fall Oxyde des Stickstoffs in nicht unbedeutender Menge sich finden. Dem entsprechend fand Houzeau, dass Jodkaliumstärkepapier (das auch von salpetriger Säure afficirt wird) zwar bei allen Gewittern gebläut wird,

[1]) Das bei der Verbrennung von Kohle sich bildende Kohlenoxyd entsteht nach Than nur durch Reduction der Kohlensäure. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 123. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 740. — [4]) Compt. rend. **78**, 362. Vgl. Cloez, Compt. rend. **43**, 38 und 762. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **161**, 232. — [6]) Deutsch chem. Ges. Ber. 1875, 905 (Corresp.). — [7]) Ann. chim. phys. (4) **27**, 5. — [8]) Nach Beobachtungen, die Houzeau in Rouen anstellte. Es waren dort die Süd- und Südostwinde am stärksten wirksam, die Ostwinde am schwächsten. — [9]) Die Beobachtungen von A. v. Löseke (Arch. Pharm. (3) **5**, 427 haben keinen besonderen Werth, da sie mit einem Ozonometer angestellt sind. Sie zeigen aber auch den geringen Ozongehalt im Winter. — [10]) Wien, akad. Ber. **24**, 78.

dass aber mit Jodkalium getränktes rothes Lackmuspapier (siehe oben S. 74) bei manchen Gewittern sehr stark, bei anderen nur schwach gebläut wird.

Auch die vorhin angegebene Bildung von Ozon beim raschen Verdampfen von Wasser ist eine Quelle für den Ozongehalt der Atmosphäre. Deshalb ist auch die Seeluft besonders reich an Ozon.

Die technische Anwendung des Ozons ist bis jetzt nur eine sehr geringe. In der Elfenbeinbleiche, wie sie seit etwa 1850 in der Meyer'schen Stockfabrik zu Hamburg und seither an verschiedenen Orten in ausgedehntem Betrieb steht, wird die Eigenschaft flüchtiger Oele Sauerstoff in Ozon überzuführen benutzt. Das Elfenbein wird dabei wochenlang unter Photogen oder andere flüchtige Oele getaucht und starkem Sonnenschein und Luft ausgesetzt, wobei die letztere ozonisirt wird und bleicht. Nach Tessié du Mothay [1]) wird auch aus Uebermangansäure erhaltenes Ozon zum Bleichen von animalischen Gespinnstfasern verwandt. Auch zur Reinigung vergilbter Drucke, Holzschnitte und Kupferstiche kann es angewandt werden [2]).

Die Inhaber der oben erwähnten Patente zur Darstellung von Ozon mittelst Durchblasen von Luft durch eine Flamme bringen die ozonisirte Luft mit ausfliessendem Alkohol zusammen, um denselben ohne Gährung in Essigsäure überzuführen oder Aldehyd (zur Bereitung von Anilingrün) daraus darzustellen. Auch in Amerika wird nach Wiedemann [3]) Ozon in dieser Weise verwandt.

Zum quantitativen Nachweis des Ozons bediente man sich früher des sogenannten Schönbein'schen Ozonometers. Dasselbe besteht aus einer Reihe von Papierstreifen von Weiss, Hellblau bis zum dunkelsten Blau. Nr. 0 ist weiss, Nr. 10 (das Maximum) schwarzblau. Mit der Farbe dieser Papierstreifen wird dann die Bläuung, welche Jodkaliumstärkepapier durch den Ozongehalt der fraglichen Luft erhält, verglichen. Mehr oder weniger alkalische Beschaffenheit des Jodkaliums, Temperatur und Feuchtigkeitszustand der Luft haben bedeutenden Einfluss auf die Angaben dieses Mittels, das deshalb ein unsicheres ist.

Schönbein benutzt auch die zerstörende Wirkung, welche activer Sauerstoff auf Indigo ausübt, zur quantitativen Bestimmung desselben. Er wendet eine Indigolösung an, von welcher 10 cbcm durch 1 Milligramm activen Sauerstoff entbläut werden. Um z. B. zu ermitteln, wie viel activer Sauerstoff in einem Gase vorhanden ist, giesst man von der Indigolösung so lange ein, bis sich dieselbe beim Schütteln nicht mehr entfärbt. Man berechnet dann das Volumen des Gases in Cubikcentimetern bei 0^0 und 760 mm B., aus diesem Volumen das Gewicht und erfährt so den Gehalt an activem Sauerstoff. Schüttelt man eine gewogene Menge von Terpentinöl, das auf früher angegebene Weise (S. 78) mit activem Sauerstoff beladen ist, mit Wasser, unter Hinzufügung der Indigolösung, bis dieselbe nicht mehr verändert wird, so ergiebt sich der Gehalt des Oels an activem Sauerstoff aus der Menge der verbrauchten Lösung [4]). Auf ähnliche Weise ermittelt man die Menge des bei Oxydationsprocessen auftretenden activen Sauerstoffs.

[1]) Dingl. pol. J. **186**, 231. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **118**, 232. — [3]) Compt. rend. **75**, 538. — [4]) Vgl. dagegen A. und P. Thenard, Compt. rend. **75**, 458.

Zur Darstellung der Indigolösung für den fraglichen Zweck gibt Schönbein die folgende Anleitung. Fein gepulverter Indigo wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung so verdünnt, dass sie noch undurchsichtig blau erscheint. 100 cbcm dieser durch Stehenlassen geklärten Lösung werden hierauf mit dem gleichen Volumen Salzsäure vermischt, bis nahe zum Sieden erhitzt, und dann wird nach und nach eine Lösung von chlorsaurem Kalium dazu gegeben, welche in 100 cbcm 1 Gramm (1000 Milligramm) des Salzes enthält, bis die blaue Farbe vollständig zerstört ist und einer braungelben Platz gemacht hat. Die den Farbstoff zerstörende Wirkung wird mittelbar von dem Sauerstoff des chlorsauren Kaliums ausgeübt. Sind daher 10 cbcm der Lösung des Salzes verbraucht worden, so hat der Sauerstoff von 100 Milligrammen des Salzes die Wirkung gethan und dieser beträgt 39 Milligramm. Von 1 Milligramm Sauerstoff sind also $\frac{100}{39} =$ 2·564 cbcm der Indigolösung ihrer blauen Farbe beraubt worden. Um nun die Indigolösung zu erhalten, von welcher 10 cbcm durch 1 Milligramm Sauerstoff entbläut werden, müssen 256·4 cbcm der geprüften Lösung bis zu 1000 cbcm (1 Liter) mit Wasser verdünnt werden. Aus dieser Lösung ist dann, wenn nöthig, eine zehnfach oder hundertfach verdünnte Lösung darzustellen.

Zur Bestimmung der Menge des in einem Gase vorhandenen Ozons gibt wohl das Jodkalium das sicherste Mittel ab. Ozon scheidet, wie wir wissen, aus Jodkalium Jod aus, indem Kali entsteht; gleichzeitig bildet sich aber, in Folge der Wirkung des ausgeschiedenen Jods auf das entstandene Kali, wieder Jodkalium neben jodsaurem Kalium, was indess nicht schadet, da das auf diese Weise verschwundene Jod, aus diesem Jodkalium und dem jodsaurem Kalium wieder zum Vorschein kommt, wenn man eine Säure zugibt. Die Säure macht nämlich aus dem Jodkalium Jodwasserstoffsäure frei und aus dem jodsaurem Kalium Jodsäure, und beide Säuren zersetzen sich wechselseitig $5\,HJ + HJO_3 = 3\,J_2 + 3\,H_2O$. Man leitet daher das ozonhaltige Gas in eine Lösung von Jodkalium, oder schüttelt es mit dieser, macht dann die Lösung durch sehr verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure schwach sauer und ermittelt nun die Menge des freien Jods in der Lösung, was sehr leicht geschehen kann, z. B. durch eine titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natrium (siehe Jod).

Wenn die Lösung des Jodkaliums, anstatt sie nach dem Durchleiten des ozonhaltigen Gases anzusäuern, vor dem Durchleiten angesäuert wird, so bleibt natürlich das von dem Ozon abgeschiedene Jod frei. Wird zum Ansäuern eine bestimmte Menge Säure von bestimmtem Gehalte angewandt, so findet sich nach Beendigung des Versuches eine der Menge des entstandenen Kalis entsprechende Menge der Säure neutralisirt, und bestimmt man nun mit einer acidimetrischen Flüssigkeit die Menge der Säure, welche nicht neutralisirt ist, nachdem man das Jod durch Erwärmen ausgetrieben hat, so erfährt man die Menge der neutralisirten Säure, dadurch die Menge des Kalis und so die Menge des Ozons. Dies Verfahren ist von Houzeau empfohlen worden; er wendet 10 cbcm Schwefelsäure von 0·0061 g Gehalt an Hydrat an, entsprechend 0·0059 g Kali und 0·001 g Ozon. Die Säure wird mit 1 cbcm Jodkaliumlösung vermischt, welche höchstens 0·020 g Jodkalium enthält. Selbstverständlich muss das Jodkalium voll-

kommen neutral sein; da nun nach Houzeau alles Jodkalium des Handels alkalisch ist, so muss man die alkalische Reaction vernichten, indem man eine Lösung des Salzes mit einigen Tropfen verdünnter Jodwasserstoffsäure oder Salzsäure versetzt und zur Trockene verdampft. Ebenso muss die Lackmustinctur, welche zur Erkennung des Neutralisationspunktes dient, möglichst neutral sein, vor der Verwendung durch Zugeben von Säure weinroth gefärbt werden. Das Verfahren hat vor der Bestimmung des abgeschiedenen Jods den Vorzug, dass durch dasselbe nichts anderes als Ozon nachgewiesen wird, während eine Abscheidung von Jod aus Jodkalium auch von Chlor und von salpetriger Säure herrühren kann. In diesem Falle wird aber nicht Kali frei. Sind andere dem Ozon ähnlich wirkende Stoffe ausgeschlossen, so dürfte wohl die Bestimmung des ausgeschiedenen Jods, die mit ausserordentlicher Genauigkeit zu bewerkstelligen ist, das beste Verfahren sein.

Wasserstoff.

Literatur: Scheele, Crell. Ann. 1785, **2**, 229 und 291. — Cavendish, Crell. Ann. 1785, **1**, 324. — Watt, Crell. Ann. 1788, **1**, 23 und 36. — Meusnier und Lavoisier, Crell. Ann. 1788, **1**, 354, 441 und 528. — Lavoisier, System der antiphlogistischen Chemie, übers. von Hermbstädt, 123. — Crell. Chem. J. **3**, 151. — Berzelius und Dulong, Ann. chim. phys. **15**, 386. — Dumas, Compt. rend. **14**, 537. — Erdmann und Marchand, J. pr. Chem. **26**, 461. — Graham, Phil. Mag. [4] **32**, 401, 503; Ann. Chem. Pharm. Suppl. **5**, 1. — Lond. R. Soc. Proc. **15**, 502, **16**, 422; Ann. Chem. Pharm. Suppl. **6**, 284. — Compt. rend. **68**, 1511. — Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 42. — Chem. Soc. J. [2] **7**, 419. — Lond. R. Soc. Proc. **17**, 212 u. 500. — Deville und Troost, Compt. rend. **56**, 977, **57**, 894 und 965. — Deville, Compt. rend. **59**, 102. — Cailletet, Compt. rend. **58**, 327, 1057, **60**, 344, **66**, 847. — Dewar, N. Arch. ph. nat. **50**, 207. — Troost und Hautefeuille, Ann. chim. phys. (5) **2**, 273.

Hydrogenium. — Zeichen H. — Atomgewicht = 1, Moleculargewicht (H_2) = 2. — Specif. Gewicht 0·06926 (Luft = 1) oder 14·435mal leichter als Luft. Ein Liter (1 Krith) wiegt bei 0° und 760 m Druck 0·089578 g (Regnault) oder 1 g nimmt einen Raum von 11·1636 Liter ein.

Der Wasserstoff ist, wie der Sauerstoff, ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack, das sich aber von dem Sauerstoffgase sofort durch seine Brennbarkeit unterscheiden lässt. Als eigenthümliche Luftart wurde das Wasserstoffgas zuerst von Cavendish im Jahre 1766 erkannt, beobachtet wurde es schon früher von Paracelsus bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf gewisse Metalle, aber lange mit anderen brennbaren Gasen verwechselt. Lavoisier gab dem Gase später den Namen Hydrogène (Hydrogenium, von ὕδωϱ, Wasser, und Stamm γεν [γίγνομαι werden, erzeugt werden]), da beim Verbrennen desselben Wasser entsteht, ein Name, den man durch Wasserstoff verdeutscht hat. Jetzt bezeichnet man vielfach mit Hydrogenium den von Palladium in eigenthümlicher Weise verdichteten Wasserstoff, im Gegensatz zu Wasserstoffgas.

Freier Wasserstoff findet sich in der Natur nur in sehr geringer Menge. Er ist in den Gasausströmungen [1]) der Vulcane und Fumarolen, in den Gasen der Salze der Salzbergwerke Stassfurt [2]) und Wieliczka [3])

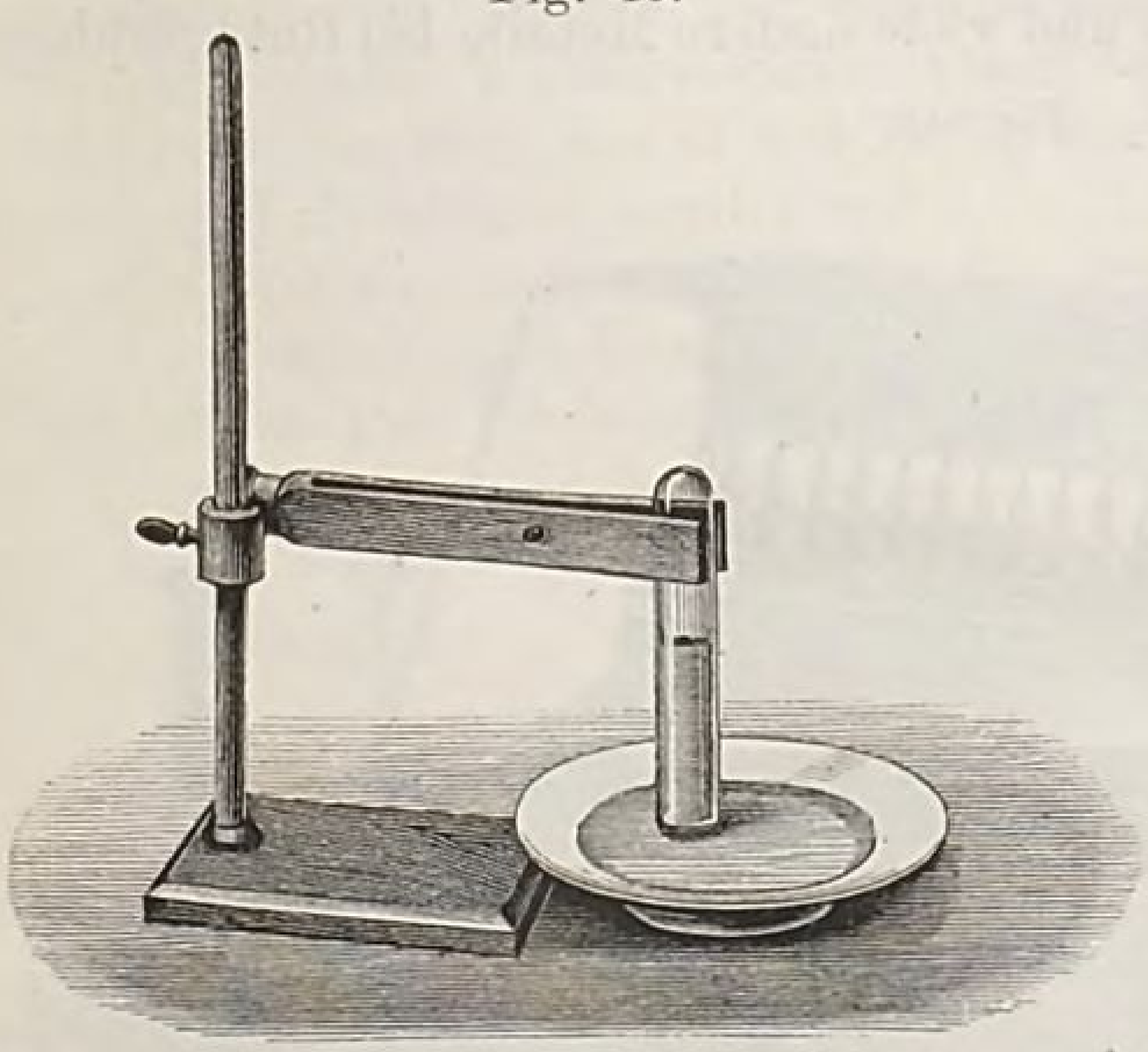
[1]) Bunsen, Pogg. Ann. **83**, 167; St. Claire Deville, Compt. rend. **55**, 75. — [2]) Reichardt, Arch. Pharm. (2) **103**, 347. — [3]) H. Rose, Pogg. Ann. **48**, 353.

und in verdichtetem Zustande in den Meteoreisen von Lenarto[1]) und Virginien enthalten[2]). Auch bei der Gährung und Zersetzung einiger organischer Körper bildet sich freier Wasserstoff und findet sich daher in den Darmgasen der Menschen und vieler Thiere, und in den Gasen, welche in den Petroleumquellen Pennsylvaniens ausströmen (Sadtler) vor. Im Weltraum kommt der Wasserstoff auf der Sonne und auf den meisten Fixsternen in grosser Menge im freien Zustande vor. In verbundenem Zustande ist er hauptsächlich im Wasser (11·136 Procent oder $^1/_9$) enthalten und findet sich in fast allen organischen Verbindungen. In kleineren Mengen kommt er mit Chlor, Schwefel und Stickstoff verbunden vor.

Man kann den Wasserstoff aus dem Wasser entweder durch Metalle, welche eine grosse Affinität zu Sauerstoff haben, oder durch den galvanischen Strom abscheiden.

Die Metalle Natrium und Kalium, welche ein so geringes specif. Gewicht haben, dass sie auf Wasser schwimmen, sind solche Körper. Bringt man in den mit Wasser gefüllten Cylinder, Fig. 46, ein erbsengrosses Stück Natrium, so steigt dies in dem Wasser auf und der Cylinder füllt sich nach und nach mit Wasserstoffgas, indem das Metall verschwindet. Zum Gelingen dieses interessanten Versuches sind gewisse Handgriffe und Vorsichtsmaassregeln erforderlich. Der Cylinder werde nicht zu gross genommen; man lasse beim Füllen desselben mit Wasser keine Luftblase zurück und befestige den Cylinder mittelst des Halters so, dass die Mündung nur sehr wenig in das Wasser des Tellers taucht. Das Natrium muss rein, völlig metallglänzend sein (am besten aus dem Inneren eines grösseren Stückes herausgeschnitten); man wickelt es in ein Stückchen Papier, nachdem es zuvor durch Fliesspapier von anhängendem Steinöl befreit ist, unter welchem es aufbewahrt wird, und schiebt es mit Hülfe einer Pincette rasch unter den Cylinder. Um sich hierbei vor der Gefahr einer Explosion zu sichern, prüft man am Besten das Metall in der Weise, dass man ein Stückchen desselben, etwa von der Grösse einer Bohne, auf Wasser wirft. Zersetzt sich dieses ruhig und ohne Explosion, so kann man erbsengrosse Stücke desselben ruhig unter den Glascylinder aufsteigen lassen. Zweckmässiger bringt man in der Weise das Metall unter den Cylinder, dass man über dasselbe ein aus weitmaschigem Drahtnetz gebogenes Löffelchen deckt, die Metallkugel unter die Oeffnung des Cylinders drückt und sie unter Umdrehen des Löffels in jenem aufsteigen lässt.

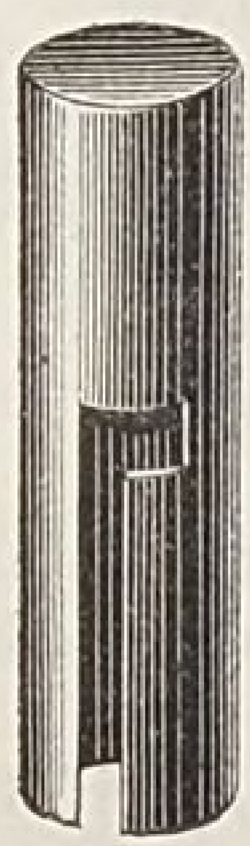
Fig. 46.



[1]) Graham, Proc. Roy. Soc. 15, 502. — [2]) Mallet, Proc. Roy. Soc. 20, 365.

Um sich hierbei vor jeder Gefahr zu sichern, kann man den Cylinder mit einem Handtuch umwickeln oder mit einer Kappe von Eisenblech bedecken. Die Blechkappe (Fig. 47) hat zweckmässig einen gebogenen Einschnitt, damit der Klammerarm des zum Halten des Cylinders dienenden Stativs genügenden Spielraum hat.

Fig. 47.



Die Zersetzung des Wassers durch Natrium ist ein interessantes Beispiel einer Zersetzung durch Substitution. Das Natrium tritt an die Stelle des Wasserstoffs, letzterer wird frei und das entstandene Natriumhydroxyd löst sich in dem vorhandenen Wasser:

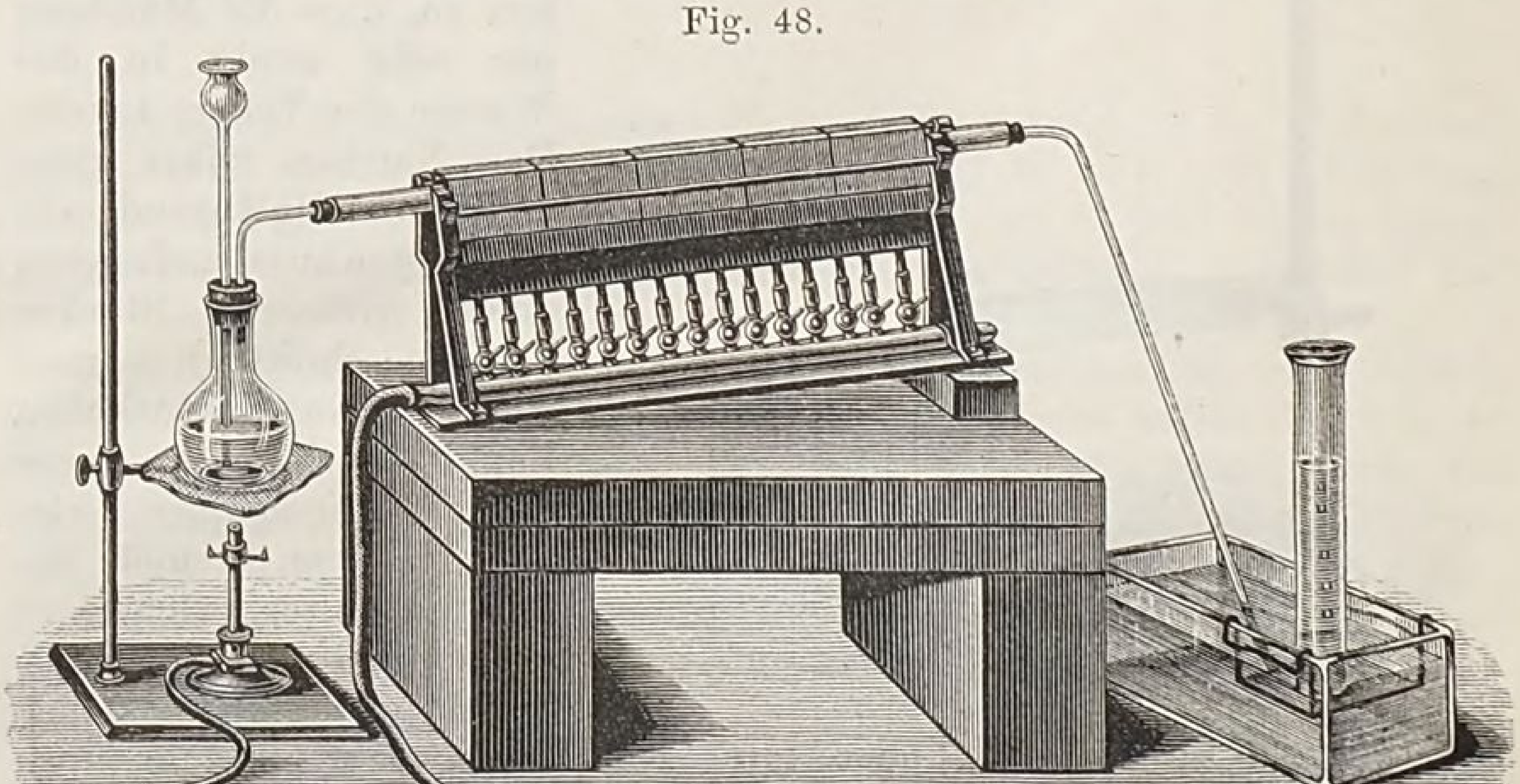
$$2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + Na_2 = 2\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O + H_2.$$

Das Molecül Wasser, H_2O, besteht aus 2 Gewichtstheilen Wasserstoff und 16 Gewichtstheilen Sauerstoff, bei seiner Zersetzung durch Natrium treten an die Stelle von 1 Gewthl. Wasserstoff 23 Gewthl. Natrium; 1 Gewthl. Wasserstoff wird also durch 23 Gewthl. Natrium vertreten, 23 Gewthl. Natrium sind äquivalent einem Gewthl. Wasserstoff.

Da Natrium und Kalium kostbare Metalle sind, so wird die Zersetzung des Wassers durch dieselben nicht ausgeführt, um Wasserstoffgas für irgend eine Verwendung darzustellen.

Wie Natrium und Kalium das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, so zersetzen es Eisen und viele andere Metalle bei Rothglühhitze.

Fig. 48.



Leitet man z. B. Wasserdampf über glühendes Eisen, so nimmt das Eisen den Sauerstoff aus dem Wasser weg und Wasserstoff wird frei. Den Apparat für diesen ebenfalls sehr interessanten Versuch zeigt Fig. 48.

In einem etwas schräg gestellten Verbrennungsofen wird eine ungefähr 40 cm lange glasirte Porcellanröhre, welche mit eisernen Nägeln oder Drehspähnen gefüllt, ist zum Glühen erhitzt und dann die Dämpfe von siedendem Wasser darübergeleitet. Das andere Ende des Porcellanrohres

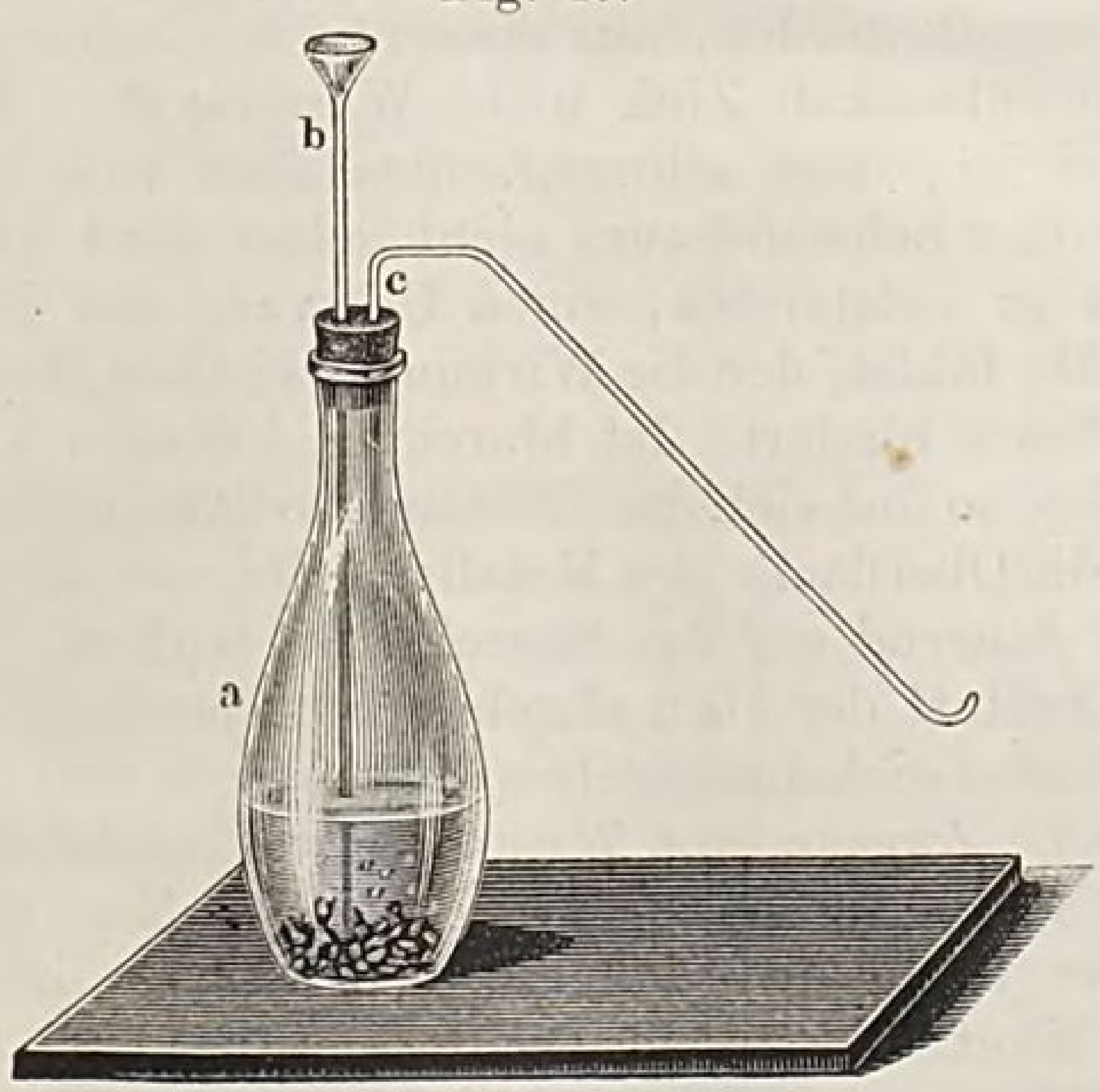
führt mittelst einer pneumatischen Wanne zu einem Cylinder, in welchem das gebildete Wasserstoffgas gesammelt wird. Das Kölbchen, welches zur Entwickelung des Wasserstoffs dient, ist zweckmässig mit einem Sicherheitsrohr versehen, um ein Zurücksteigen des Wassers der Wanne in das glühende Rohr zu verhindern. — Die Eisenspähne finden sich nach dem Versuche mit einer Kruste von Eisenoxydoxydul, Fe_3O_4, überzogen.

Auch durch den galvanischen Strom lässt sich Wasserstoff aus dem Wasser erhalten. Das Wasser zerfällt durch diesen in 2 Vol. Wasserstoff, welcher sich am negativen Pol, und in 1 Vol. Sauerstoff, welcher sich am positiven Pol entwickelt. Es wird hierüber bei Wasser des Näheren die Rede sein.

So interessant diese Verfahren der Gewinnung von Wasserstoffgas sind, so unbequem sind sie; man hat glücklicherweise nicht nöthig, dieselben zur Bereitung des Gases zu benutzen, da es ein weit bequemeres Verfahren gibt. Uebergiesst man Eisen (z. B. kleine eiserne Nägel) in einem Glase mit Wasser, so findet keine Entwickelung von Wasserstoffgas statt, gibt man aber dem Wasser etwas Schwefelsäure hinzu, oder wendet man anstatt des Wassers ein Gemisch von Wasser und Schwefelsäure an (verdünnte Schwefelsäure), so tritt lebhafte Entwickelung von Wasserstoffgas ein. Wie mit Eisen verhält es sich auch mit Zink. Metallisches Zink, das man mit Wasser übergiesst, veranlasst nicht die Entwickelung von Wasserstoffgas, sogleich aber, wenn man Schwefelsäure zugibt oder das Gemisch von Wasser und Schwefelsäure anwendet. Da das mittelst Zink entwickelte Wasserstoffgas reiner ist, als das mittelst Eisen entwickelte, so benutzt man in den Laboratorien stets Zink, nie Eisen, wenn Wasserstoff dargestellt werden soll.

Die Zerkleinerung des Zinks für den Zweck geschieht durch eine Operation, welche das Körnen genannt wird. Man schmilzt das Zink und giesst es im geschmolzenen Zustande in einem dünnen Strahle in einen Eimer voll Wasser, während man das Wasser tüchtig durchrührt. Anstatt des gekörnten Zinks kann man auch zerschnittenes Zinkblech (Abfälle) anwenden. Die concentrirte Schwefelsäure wird mit 3 bis 4 Theilen Wasser verdünnt, indem man dieselbe in einem dünnen Strahle in das Wasser giesst, dies ebenfalls tüchtig rührend. Man giesse nicht, umgekehrt, das Wasser in die Säure.

Fig. 49.



Man gibt das Zink in eine sogenannte Gasentwickelungsflasche, etwa von der Gestalt, wie sie Fig. 49 zeigt, und verschliesst dieselbe mit dem Korke, durch dessen zwei Durchbohrungen die Trichterröhre *b* und das Gasleitungsrohr *c* hindurchgehen. Die erstere Röhre, welche bis fast auf den Boden der Flasche hinabreichen muss, dient

zum Eingiessen der verdünnten Säure. Fehlt es an einer Trichterröhre, so ersetzt man dieselbe durch eine gerade, nicht zu enge Glasröhre und steckt auf diese einen kleinen Glastrichter. Sollten die Röhren nicht dicht im Korke schliessen, so verkittet man die Fuge mit geschmolzenem Siegellack oder erweichter Gutta-Percha und mit diesen überzieht man auch den Kork, wenn derselbe keinen luftdichten Verschluss gewähren würde. Sehr häufig wendet man jetzt auch die stets sicher schliessenden Kautschukstopfen an.

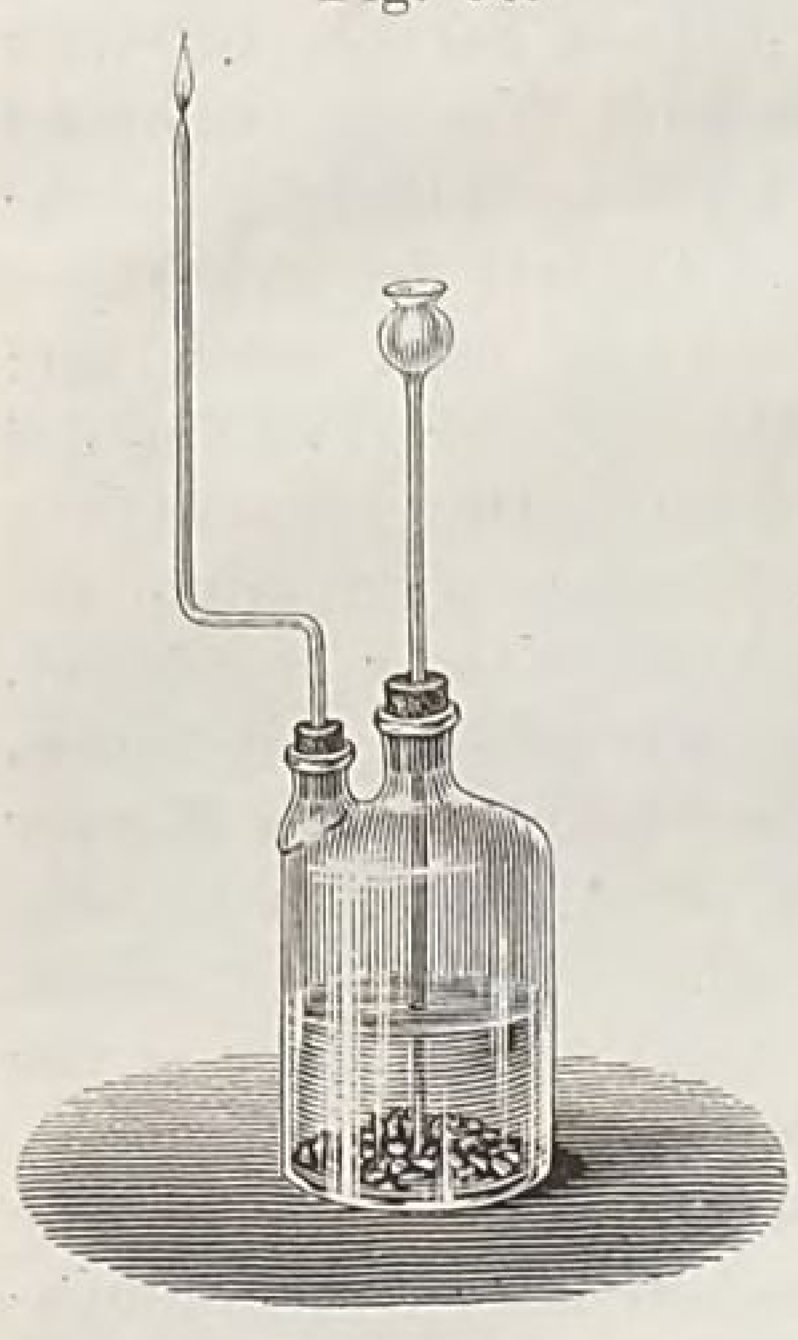
Nachdem der Apparat zusammengesetzt ist, giesst man von der verdünnten erkalten Schwefelsäure so viel in die Flasche, dass die untere Oeffnung der Trichterröhre davon abgesperrt wird. Unter lebhaftem Aufbrausen entweicht Wasserstoffgas; man fängt es entweder in Glascylindern mittelst der pneumatischen Wanne auf, oder leitet es in einen Gasbehälter. Das zuerst auftretende Gas ist begreiflich mit der Luft des Apparates gemengt; man lässt es weggehen. Sobald die Gasentwickelung schwächer wird, giesst man wiederum etwas Säure in die Flasche; sollte im Gegentheil die Entwickelung zu stürmisch werden, die Flasche sich sehr erhitzen, so mässigt man die Entwickelung durch Eingiessen von kaltem Wasser. Zu stürmische Reaction tritt namentlich leicht ein, wenn man die verdünnte Schwefelsäure nicht gehörig abgekühlt auf das Zink giesst.

Das Wasserstoffgas, was auf diese Weise erhalten wird — man zeige seine Brennbarkeit — rührt davon her, dass die Schwefelsäure ihre beiden Wasserstoffatome gegen Zink austauscht:

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2.$$

Der Wasserstoff des Schwefelsäurehydrats wird also von dem Zink verdrängt; 65 Gewthl. Zink (1 Atom) treten an die Stelle von 2 Gewthl. Wasserstoff, es findet Substitution von Zink für Wasserstoff statt.

Fig. 50.

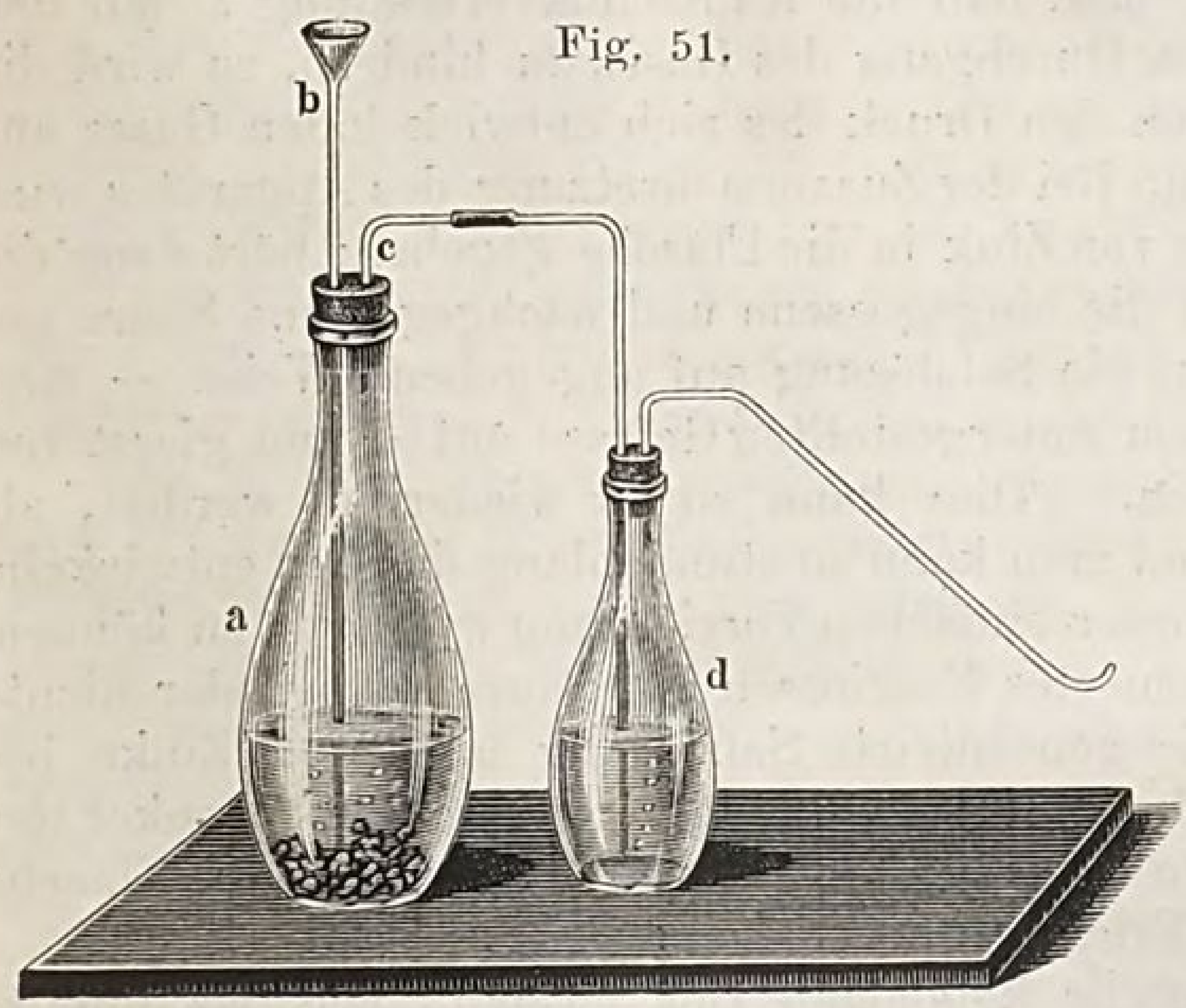


Die Schwefelsäure muss durchaus verdünnt angewandt werden, aus concentrirter Schwefelsäure entwickelt Zink nicht Wasserstoff. Der Grund ist, dass schwefelsaures Zink von concentrirter Schwefelsäure nicht gelöst wird, also, wenn es entstanden, einen Ueberzug auf dem Metalle bildet, der die Wirkung zwischen Metall und Säure hindert. Ist hinreichend Wasser vorhanden, so löst sich das entstandene Salz sogleich auf, die Oberfläche des Metalls bleibt metallisch, kann dauernd auf das Säurehydrat wirken.

Anstatt der oben abgebildeten Flasche kann als Gasentwickelungsgefäss für unseren und für ähnliche Zwecke eine Woulf'sche Flasche dienen (Seite 35), wie sie Fig. 50 zeigt. Man vermeidet dabei den doppelt durchbohrten Kork oder Kautschukstopfen (Seite 3, Anmerk.). An dem horizontalen Schenkel des Ableitungsrohrs wird ein passendes gläsernes Gasleitungsrohr mittelst eines Kautschukröhrchens befestigt, oder man benutzt ohne Weiteres als Gasleitungsrohr eine Kautschukröhre, so z. B. wenn das Gas in den Gasbehälter geleitet werden soll (Seite 8).

Bei der lebhaften Entwickelung des Wasserstoffgases aus der sauren Flüssigkeit werden stets kleine Tropfen der letzteren in die Höhe gerissen und gelangen so zunächst in den Schenkel der Glasröhre, welcher durch den Kork hindurch in das Entwickelungsgefäss hineingeht. Auch verdichtet sich darin der Wasserdampf, welcher dem Gase reichlich beigemengt ist, in Folge davon, dass sich der Inhalt des Gasentwickelungsgefässes erwärmt. Auf eine sehr einfache Weise wird verhindert, dass die Tropfen in dieser Röhre von dem Gase weiter fortgeschoben werden; man schneidet nämlich den fraglichen Schenkel der Röhre unten schräg ab, die Tropfen fallen dann in das Entwickelungsgefäss zurück. Denselben Zweck erfüllt eine seitliche Oeffnung in dem Schenkel, dicht unter dem Korke.

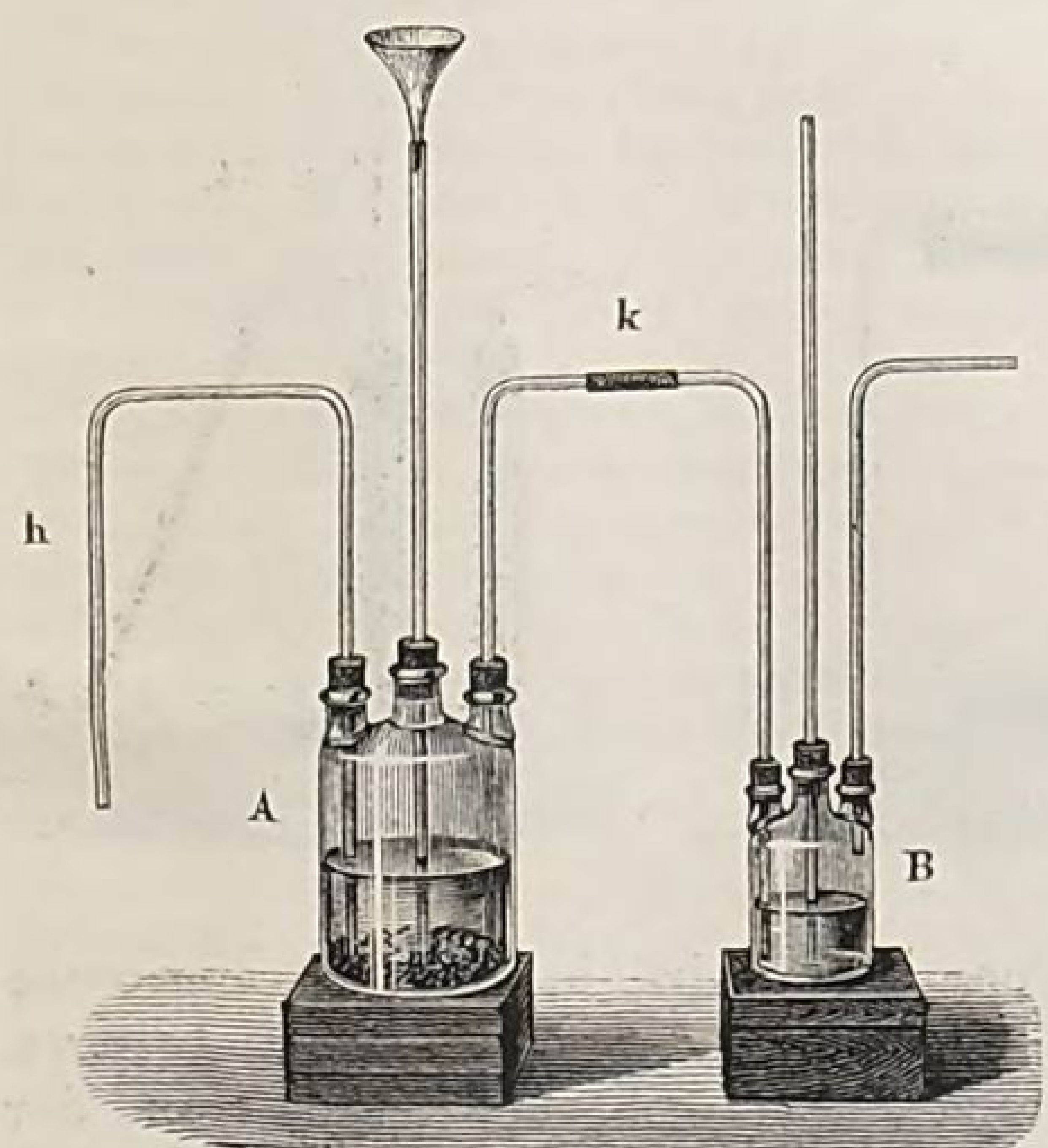
Fig. 51.



Am sichersten befreit man aber das Gas von mitgerissenen Theilchen der Flüssigkeit, indem man es, ehe es seiner Bestimmung zugeführt wird, eine Waschflasche passiren lässt, wie es aus Fig. 51 und Fig. 52 ersichtlich ist.

Die Waschflasche enthält Wasser, Kalkmilch oder verdünnte Natronlauge. Ob das Waschen des Gases nothwendig ist oder nicht, hängt von der Verwendung desselben ab. Sollen Cylinder mit dem Gase auf der Brücke der pneumatischen Wanne gefüllt werden, für später anzugebende Versuche, so ist die Waschflasche überflüssig, weil das Gas in der Wanne und im Cylinder durch Wasser geht. Soll das Gas in Gasbehälter kommen, so muss man es waschen, oder man muss dem Wasser des Behälters etwas Kalkmilch oder Natronlauge zusetzen, um etwa mitgeführte Säure zu neutralisiren und so das Metall des Behälters vor deren nachtheiliger Wirkung zu schützen.

Fig. 52.



An dem Apparate Fig. 52 hat die als Gasentwickelungsgefäss dienende Woulf'sche Flasche die

Einrichtung, dass man aus derselben die während des Processes entstehende Lösung von schwefelsaurem Zink entfernen kann, ohne den Apparat auseinander zu nehmen. In dem einen Tubulus der Flasche ist nämlich die Röhre *h* befestigt; drückt man nun die Kautschukverbindung *k* mit den Fingern zusammen, um den Durchgang des Gases zu hindern, so wird die Lösung des Zinksalzes durch den Druck des sich entwickelnden Gases aus der Röhre *h* herausgetrieben. Bei der Zusammensetzung des Apparates wird nun eine bedeutende Menge von Zink in die Flasche gegeben; hört dann die Gasentwickelung auf, weil die eingegossene und nachgegossene Säure gesättigt ist, so entfernt man die Salzlösung auf angegebene Weise — man fängt sie begreiflich in einem untergestellten Gefässe auf — und giesst von Neuem verdünnte Säure ein. Dies kann so oft wiederholt werden, als noch Zink vorhanden ist, und man kann so stundenlang das Gas entwickeln. Um die Zweckmässigkeit dieser einfachen Vorrichtung würdigen zu können, muss man wissen, dass erneuertes Eingiessen von Säure wenig oder nichts fruchtet, so lange sich die concentrirte Salzlösung über dem Zinke befindet. Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass der Schenkel der Röhre *h*, welcher durch den Kork geht, nicht völlig so weit in die Flasche hinabreichen darf, als die Trichterröhre.

Das aus der Waschflasche kommende Gas enthält, wie das unmittelbar aus dem Gasentwickelungsgefässe kommende Gas, Wasserdampf, weil das Wasser bei jeder Temperatur verdunstet; das Gas ist feucht, wie man sagt. Ebenso ist natürlich das aus dem Gasbehälter strömende Gas feucht. Für manche Verwendungen muss aber das Gas vollkommen trocken sein. Um es zu trocknen, leitet man es durch gerade oder U-förmige Röhren, in denen sich eine Substanz befindet, welche ihm die Feuchtigkeit entzieht, welche das Wasser zurückhält, durch sogenannte Trockenröhren, wie sie Fig. 53 und 54 zeigen.

Die am häufigsten zum Trocknen angewandten Substanzen sind Chlorcalcium und concentrirte Schwefelsäure, welche beide mit grosser Begierde

Fig. 53.

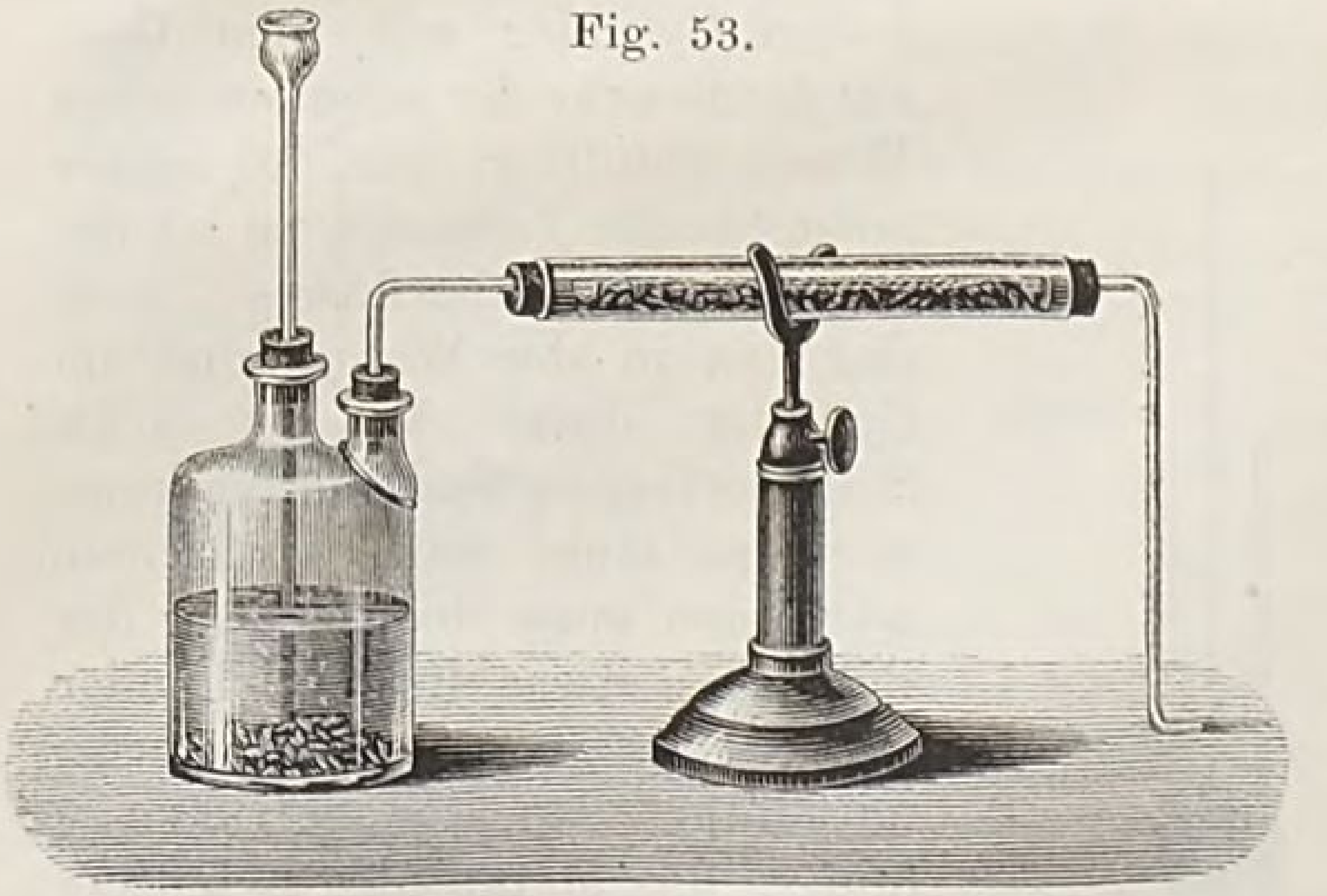
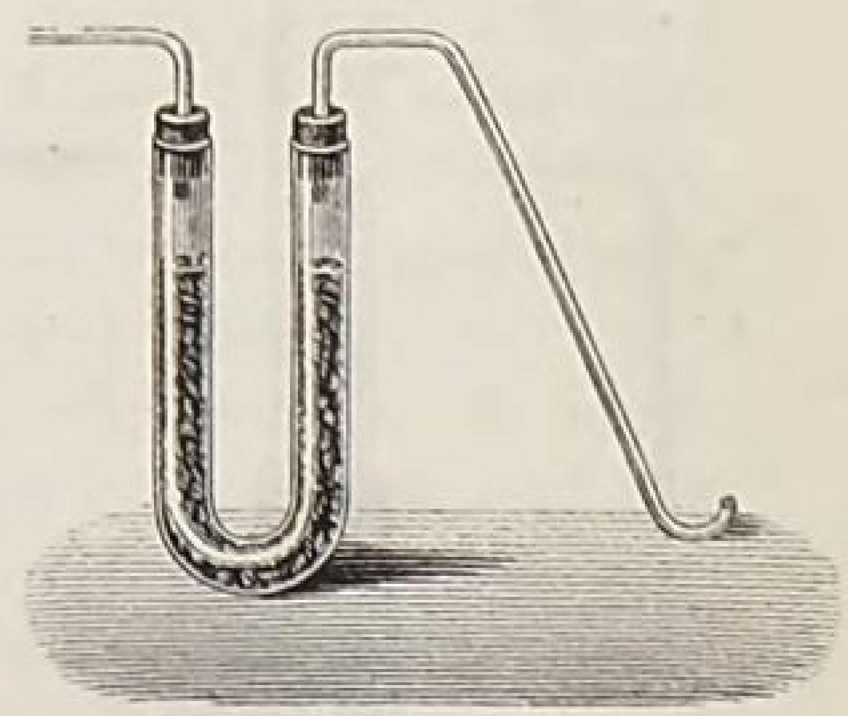


Fig. 54.



Feuchtigkeit aufnehmen. Das Chlorcalcium wird in etwa erbsengrossen Stücken, frei von feinem Pulver, in die Röhren gebracht. Das Einbringen muss rasch geschehen, damit das Salz dabei nicht Feuchtigkeit aus der Luft anziehe. Gewöhnlich legt man zwischen das Salz und die Korke mit

den zuleitenden und ableitenden Röhren, also an beide Enden der Trockenröhre, einen Pfropf von lockerer Baumwolle [1]).

Soll Schwefelsäure (sogenannte englische, nicht rauchende) zum Trocknen dienen, so füllt man eine U-förmige Röhre mit Stückchen Bimsstein, und tröpfelt dann von der Säure so viel in die Röhre, als der Bimsstein aufzusaugen vermag, nicht mehr [2]). Gerade Trockenröhren sind hier nicht zulässig, da die Säure nicht mit Kork in Berührung kommen darf, was bei solchen Röhren kaum zu verhüten ist [3]). Wie man die U-förmigen Röhren beim Gebrauche aufzuhängen pflegt, ergibt sich aus der unten folgenden Figur 55. Durch Auswaschen und Ausglühen wird der benutzte Bimsstein wieder brauchbar zum Füllen der Röhren.

Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass das, was eben über Waschen und Trocknen des Wasserstoffgases gesprochen worden ist, auch im Allgemeinen für andere Gase gilt, aber es muss bemerkt werden, dass ausser Chlorcalcium und Schwefelsäure noch verschiedene andere Substanzen zum Trocknen von Gasen anwendbar sind, so Kalihydrat, entwässerter Kupfervitriol (schwefelsaures Kupfer), wasserfreie Phosphorsäure. Das erstere wird, wie das Chlorcalcium, in Stücken in die Röhren gebracht, mit der Phosphorsäure bepudert man Stücken Bimsstein, der entwässerte Kupfervitriol kommt auf folgende Weise zur Anwendung. Man tränkt

[1]) Zur Bereitung des Chlorcalciums für unseren Zweck operirt man auf folgende Weise. Man löst weissen Marmor oder Kreide (kohlensaures Calcium) in Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure), so lange noch Aufbrausen stattfindet und bis etwas davon ungelöst bleibt, lässt die trübe Flüssigkeit einige Zeit in der Wärme stehen und filtrirt dann. Die filtrirte Lösung verdampft man in einem blanken eisernen Kessel oder auch in einer Porcellanschale, und trocknet sie schliesslich bei gesteigerter Temperatur und ohne sie zu rühren in dem Kessel ein, so dass eine poröse Salzmasse zurückbleibt. Diese zerkleinert man, siebt sie durch einen Blechdurchschlag mit passend grossen Oeffnungen, beseitigt mittelst eines anderen Durchschlags, dessen Oeffnungen kleiner sind, das feinere Pulver und bringt die gröberen Körner sogleich in eine dicht zu verschliessende Flasche mit weiter Mündung. Die Operationen des Zerkleinerns und Siebens müssen sehr rasch und während das Salz noch heiss ist, ausgeführt werden, es wird sonst feucht, ja zerfliesst. Es ist gut, das körnige Präparat vor dem Einfüllen in das Gefäss nochmals unter vorsichtigem Umrühren im Kessel zu erhitzen. Wenn man die beim Eindampfen der Lösung bleibende Salzmasse hinreichend stark erhitzt, in dem Kessel oder in einem Tiegel, so schmilzt sie, und wird die Schmelze dann auf ein Eisenblech ausgegossen, so erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse. Auch in dieser Form wird das Präparat wohl benutzt, es wirkt dann aber minder kräftig, weil es nicht porös ist.

[2]) Der bekannte poröse Bimsstein wird in erbsengrosse oder etwas grössere Stücke zerschlagen, das feinere Pulver abgesiebt. Da er Chloride enthält, welche Veranlassung geben zum Auftreten von Chlorwasserstoffsäure, sobald man ihn mit Schwefelsäure benetzt, so müssen die Stücke vorbereitet werden, ehe man sie in die Röhre bringt. Man befeuchtet sie mit Schwefelsäure und glüht sie in einem sogenannten hessischen Schmelztiegel. Die Chloride werden dadurch zerstört, es entstehen Schwefelsäure-Salze aus denselben, welche für unseren Zweck nicht schaden.

[3]) v. Babo empfiehlt statt des Bimssteins grössere böhmische Glasperlen; hierzu müssen aber die Röhren gerade liegende sein, weil sich in den U-förmigen Röhren die von den nicht porösen Perlen abfliessende Säure unten in der Biegung ansammelt. Die Röhren werden, um Körke zu vermeiden, an beiden Enden ausgezogen. Man erkennt, dass solche Röhren zerbrochen werden müssen, sobald die Schwefelsäure unwirksam geworden ist; man wendet sie an, wenn nur Spuren von Feuchtigkeit aus einem Gase zu entfernen sind.

Stückchen Bimsstein mit einer concentrirten Lösung des Vitriols und erhitzt sie, bis das Krystallwasser des Salzes völlig ausgetrieben ist; der poröse Stein ist dann mit wasserfreiem Salze imprägnirt, das ausserordentlich trocknend wirkt.

Wie die Natur des Gases über die Flüssigkeit entscheidet, welche in die Waschflasche kommt, so entscheidet zunächst auch die Natur des Gases über die Substanzen, welche zum Trocknen benutzt werden, aber es kommt hierbei ausserdem die Menge des Gases und der Grad der Feuchtigkeit des Gases in Betracht, und ob absolute Trockenheit des Gases erfordert wird. Auch die Ausdehnung der Trockenapparate richtet sich begreiflich nach diesen Umständen; reicht eine Trockenröhre nicht aus, so müssen mehrere genommen werden. Sind Trockenröhren überhaupt allein nicht genügend, weil sie zu wenig Substanz fassen, so füllt man die trocknenden Substanzen in Woulf'sche Flaschen oder in aufrechtstehende cylindrische Gefässe mit einer seitlichen Oeffnung unten. Das Gas tritt durch diese Oeffnung ein, steigt in die Höhe, über die trocknende Substanz gehend, und wird aus der oberen Oeffnung abgeleitet, entweder direct zur Verwendung oder, wenn nöthig, erst noch durch Trockenröhren. So beseitigt man oft erst einen Theil der Feuchtigkeit durch billigere, wenn auch weniger wirksame Substanzen, den letzten Rest dann durch die kräftigst trocknenden Substanzen. Grössere Mengen von Gas lässt man zweckmässig durch ein abgekühltes Gefäss gehen, ehe man es in den Trockenapparat treten lässt, damit sich mit jenem ein Theil des Wasserdampfs verdichte.

Nur bei Anwendung von ganz reinem Zink und ganz reiner Schwefelsäure ist das erhaltene Wasserstoffgas rein; bei Benutzung des gewöhnlichen Zinks des Handels und der gewöhnlichen Schwefelsäure geben deren Verunreinigungen Anlass zum Auftreten von grösseren oder kleineren Mengen gasförmiger Verbindungen, die sich dem Wasserstoffgase beimischen. Auch durch ein unzweckmässiges Verfahren der Entwickelung des Gases kann es verunreinigt werden. Man erkennt unreines Gas an seinem mehr oder weniger widrigen Geruche; das reine Gas ist vollkommen geruchlos. Enthält das Zink Arsen oder die Schwefelsäure arsenige Säure, was häufig der Fall, so kommt Arsenwasserstoffgas in das Gas, indem Wasserstoff sich mit dem Arsen verbindet. Auf gleiche Weise wird das Gas durch Phosphorwasserstoffgas verunreinigt, wenn das Zink Phosphormetall enthält. Beide gasförmige Verbindungen ertheilen dem Gase einen widrigen knoblauchartigen Geruch [1]). Findet sich in dem Zinke Schwefeleisen (oder Schwefelzink?), so entwickelt sich mit dem Wasserstoffe Schwefelwasserstoffgas; das Gas färbt Papier, das man mit Bleizuckerlösung befeuchtet hat, braun; Schwefelwasserstoff gelangt auch in das Gas durch Schwefelsäure, die nicht frei ist von schwefliger Säure; diese gibt nämlich mit Wasserstoff *in statu nascendi* Schwefelwasserstoff. Die rauchende Schwe-

[1]) Das Zink in Platten, was im Handel vorkommt, ist oft so arsenhaltig, dass das mittelst desselben entwickelte Gas ausserordentlich reich ist an Arsenwasserstoffgas. Es kann zu allen Versuchen dienen, die man mit arsenhaltigem Wasserstoffgase anzustellen pflegt. Zweckmässig ist es, im Laboratorium die Abfälle von Zinkblech zu verwenden, sie liefern ein arsenfreies Gas. Arsenhaltiges Zink lässt sich nicht zu Blech walzen; dies spricht sehr für die Benutzung von Blech. Man kann übrigens auch von chemischen Fabriken, z. B. von der Trommsdorf'schen in Erfurt, völlig arsenfreies Zink in Stangen beziehen.

felsäure des Handels, das Vitriolöl, enthält häufig schweflige Säure, darf also nicht angewandt werden. Gibt man nicht die Schwefelsäure mit Wasser verdünnt zu dem Zink in die Gasentwickelungsflasche, wie es oben gesagt wurde, sondern giesst man erst Wasser ein und dann nach und nach, durch die Trichterröhre, concentrirte Schwefelsäure, wie es Manche zu thun pflegen, so tritt ebenfalls Schwefelwasserstoff auf, wenn die concentrirte Säure nicht sogleich durch Bewegen der Flasche mit dem Wasser vermischt wird, sondern als besondere Schicht unter dem Wasser stehen bleibt. Das Zink entwickelt dann aus der concentrirten Schwefelsäure schweflige Säure, welche auf eben erläuterte Weise Veranlassung gibt zur Entstehung von Schwefelwasserstoff (Fordos und Gélis). Ist die angewandte Schwefelsäure nicht frei von Salpetersäure, Untersalpetersäure oder salpetriger Säure, so kommen Stickstoffoxydgas und Stickstoffoxydulgas in das Wasserstoffgas.

Man erkennt, dass zahlreiche Quellen zur Verunreinigung des Gases vorhanden sein können, wenn man es aus verdünnter Schwefelsäure durch Zink entwickelt. Schwefelsäure, durch welche man im verdünnten Zustande Schwefelwasserstoffgas geleitet hat, die man dann nach einigen Tagen von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt und hierauf in einer Porcellanschale eingedampft hat, gibt mit möglichst reinem käuflichen Zinke ein für die meisten Zwecke genügend reines Gas. Ein Zeichen der Reinheit der Materialien ist übrigens Langsamkeit der Gasentwickelung; je unreiner Zink und Schwefelsäure sind, desto stürmischer entwickelt sich das Gas. Ohne Gefahr für die Reinheit des Gases kann man die Gasentwickelung bei Anwendung von reinem Zink und reiner Schwefelsäure dadurch lebhafter machen, dass man zu dem Zinke in der Gasentwickelungsflasche ein Stückchen Platin (Draht oder Blech) bringt. Das Platin bildet mit dem Zink eine Volta'sche Kette, in welcher das Zink das positive Element ist. Noch weit kräftiger wirkt ein Tropfen Platinlösung, den man mit der Schwefelsäure eingiesst, indem sich das Platin auf das Zink niederschlägt. Nach E. Gourdon [1]) wird das so platinirte Zink noch von einer mit dem 7000 fachen Volum Wasser verdünnten Schwefelsäure angegriffen. Eine ähnliche Wirkung wie Platin hat auch Zusatz von geringen Mengen von Gold-, Kupfer-, Silber-, Zinn-, Antimon-, Wismuth- und Bleilösungen, und ein Zusatz von Kobalt oder Nickelchlorür soll die Wirkung des Platins noch übertreffen.

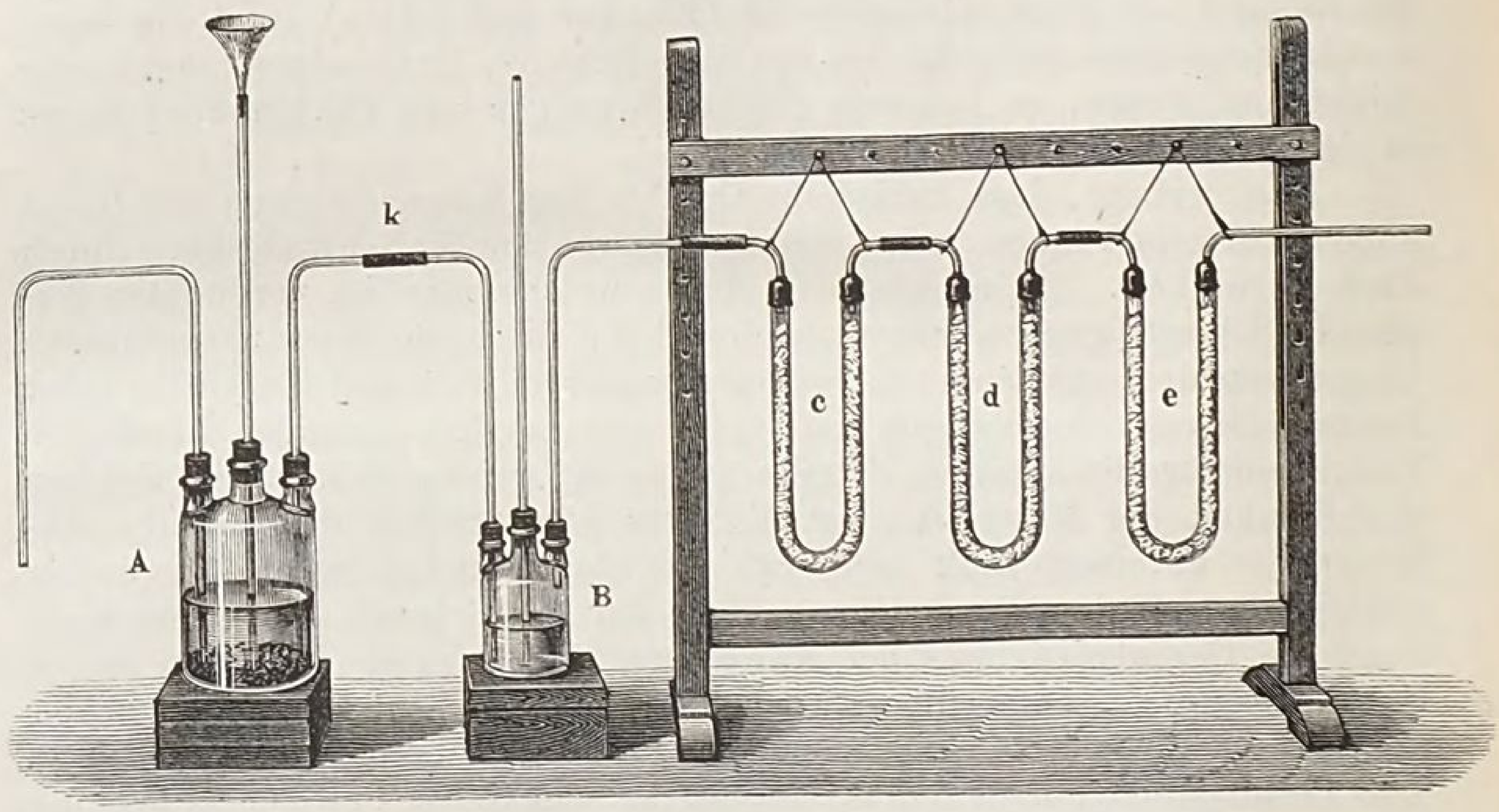
Für manche Verwendungen des Wasserstoffgases ist völlige Reinheit desselben unerlässlich, es müssen also die fremden Gase, welche ihm beigemengt sein können, bis auf jede Spur beseitigt werden. Dies geschieht dann auf ähnliche Weise wie die Beseitigung der Feuchtigkeit, indem man das Gas durch Röhren gehen lässt, worin sich Substanzen befinden, von denen die verunreinigenden Gase weggenommen werden (Seite 35). Lässt man das Gas eine Waschflasche passiren, in welcher sich verdünnte Natronlauge befindet, dann eine Röhre, welche lockere Baumwolle oder Asbest enthält, die man mit einer Lösung von Quecksilberchlorid oder salpetersaurem Silber benetzt hat, dann eine Röhre, welche angefeuchtete Stücke von Aetzkali enthält oder Stücke Bimsstein oder Glasstücke, die mit concentrirter Kalilauge getränkt oder befeuchtet sind, schliesslich einige Trocken-

[1]) Compt. rend. 76, 1250.

röhren (Chlorcalcium-, Schwefelsäure-Röhren, oder Röhren mit Bimssteinstücken, welche mit entwässertem Kupfervitriol getränkt sind), so wird das Gas von Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff befreit, also sehr rein erhalten, wenn man Schwefelsäure zur Entwickelung anwandte, die frei war von Salpetersäure u. s. w., und es ist klar, dass man für ein so zu reinigendes Gas schon möglichst reine Materialien nimmt.

Auf welche Weise der Reinigungsapparat zusammengestellt wird, ergibt sich aus Fig. 55. *A* die Entwickelungsflasche, *B* die Waschflasche,

Fig. 55.



c, *d*, *e* die verschiedenen Röhren, deren Zahl begreiflich noch vermehrt werden kann. Ich will bemerken, dass die Waschflasche nicht allein zum Waschen des Gases dient, sondern auch dazu vorhanden ist, den Gang der Gasentwickelung zu erkennen, an der Schnelligkeit, mit welcher die Gasblasen durch die Flüssigkeit hindurchgehen. Sie macht aus diesem Grunde einen sehr wesentlichen Theil des Apparates aus und wird bei jeder Gasentwickelung benutzt, wenn ein Gasstrom erforderlich ist, dessen Stärke, Geschwindigkeit, geregelt werden muss. Es ist wohl kaum nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass je complicirter der Apparat ist, desto mehr Luft sich in demselben befindet, dass also dann erst durch lange andauernde Gasentwickelung alle Luft von dem Gase verdrängt wird. Regnault[1]), welcher völlig luftfreies Gas, für die Wägung desselben, bedurfte, gab deshalb dem Apparate die Einrichtung, dass er luftleer gemacht werden konnte. Eine Waschflasche war dabei begreiflich nicht zu benutzen, sie war durch eine Röhre mit stark befeuchtetem Kalihydrat ersetzt.

Wie aus verdünnter Schwefelsäure kann Wasserstoffgas auch aus Salzsäure durck Zink entwickelt werden. Die Salzsäure ist Chlorwasserstoffsäure (HCl), das Zink verdrängt aus derselben den Wasserstoff und zwar

[1]) Pogg. Annal. **65**, 425.

wirkt das Zink, da es zweiwerthig ist, also mit zwei Atomen Chlor sich verbindet, auf zwei Molecüle Salzsäure ein:

$$2\,HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2.$$

Da aus der concentrirten Salzsäure Chlorwasserstoffsäuregas abdunstet, so muss die Säure so stark verdünnt werden, dass sie nicht mehr raucht. Wegen der häufigen Verunreinigung der Säure mit einer Arsenverbindung (Chlorarsen) ist es erforderlich, sie zuvor durch Schwefelwasserstoffgas von Arsen zu befreien, so wie begreiflich das resultirende Gas gereinigt werden muss, wenn es vollkommen rein sein soll [1]).

Wir verdanken Debray [2]) einen sehr einfachen und zweckmässigen Apparat, um mittelst verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und Zink Wasserstoffgas nach Belieben für den Bedarf zu entwickeln. Er ersetzt den Gasbehälter. Fig. 56 zeigt denselben.

Die beiden Flaschen *A* und *B*, jede 5 bis 6 Liter fassend, sind durch eine weite Kautschukröhre mit einander in Verbindung gesetzt. In den

Fig. 56.



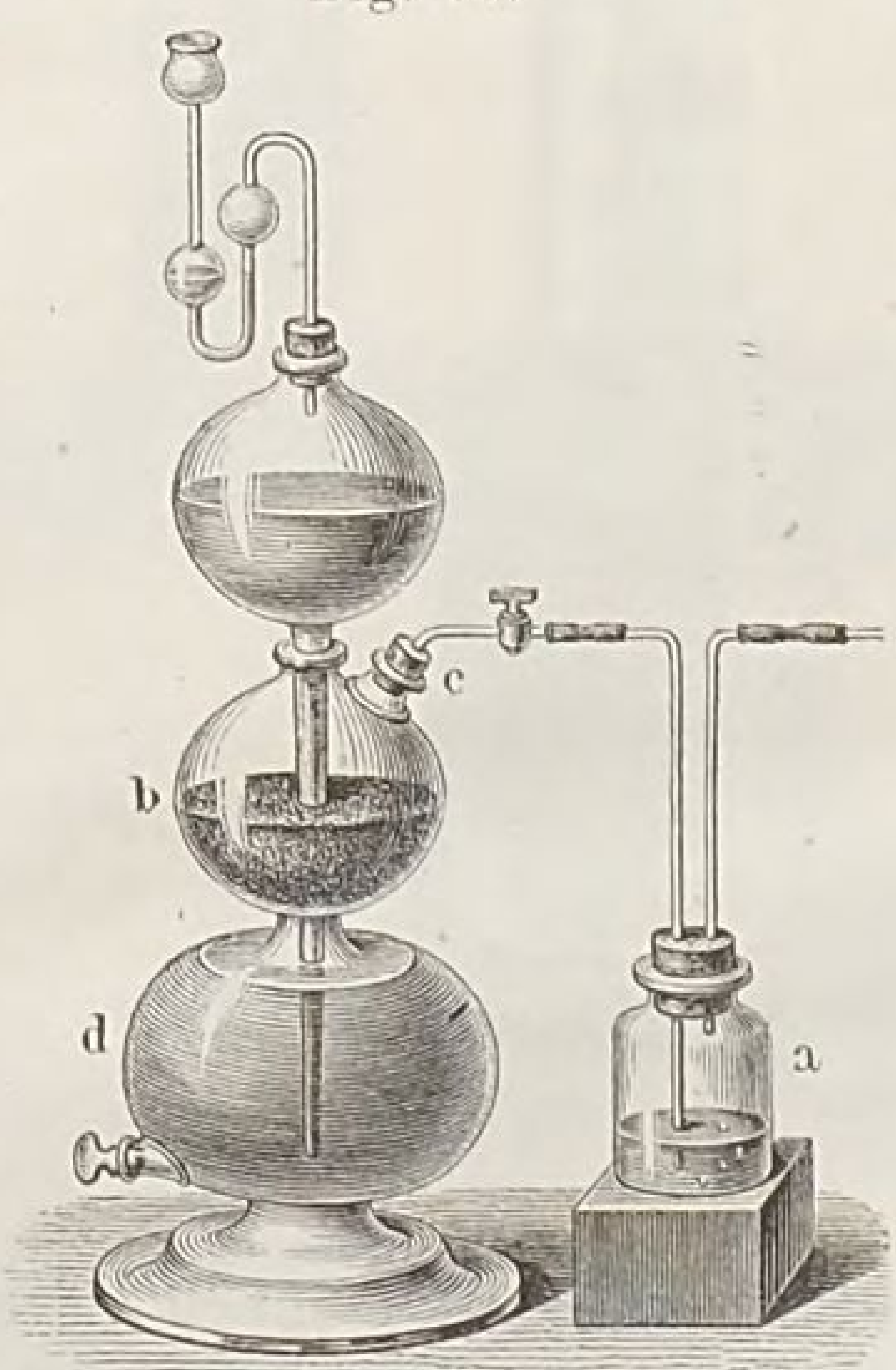
seitlichen Tubulaturen, unten an den Flaschen, sind nämlich mittelst durchbohrter Korke kurze weite Glasröhren befestigt und auf diese ist die Kautschukröhre (von vulcanisirtem Kautschuk) geschoben. Die Flasche *A* enthält gekörntes Zink auf einem Bette von Kohlenstücken oder Porcellanscherben, welches so dick ist, dass das Zink über der Tubulatur liegt. Die Mündung dieser Flasche ist mit einem Korke geschlossen, durch welchen ein Hahnrohr *R* geht. Die Flasche *B* ist zu $^3/_4$ mit verdünnter Salzsäure (1 : 3) gefüllt. Die Säure wird eingegossen, wenn *A* mit Zink gefüllt ist. Oeffnet man dann den Hahn *R*, so fliesst

[1]) Bei Anwendung von Salzsäure kann das Wasserstoffgas durch mitgerissenes Chlorzink verunreinigt sein, selbst wenn es durch ein Baumwolle enthaltendes Rohr geleitet war. Wackenroder, Brescius Dingl. pol. J. **186**, 226. —
[2]) Dingl. polyt. J. **166**, 344.

Säure zu dem Zink, es entwickelt sich Wasserstoffgas, das die Luft aus *A* treibt, dann rein ausströmt und durch das an das Hahnrohr befestigte Kautschukrohr zur Verwendung weiter geleitet werden kann. Schliesst man den Hahn *R*, so treibt das sich entwickelnde Gas die Säure zurück nach *B* und die Entwickelung hört auf. Die Flasche *A* erwärmt sich ein wenig bei anhaltender Wirkung des Zinks auf die Säure, und es verdunstet in Folge davon etwas Wasser. Damit das durch Verdichtung des Wasserdampfs entstehende Wasser nicht in dem Hahnrohre fortgeführt werden kann, hat dies dicht unter dem Korke (es reicht 5 bis 6 Centimeter in die Flasche) eine seitliche Oeffnung, das verdichtete Wasser fliesst dann immer durch die untere Oeffnung zurück. Das metallene Hahnrohr kann sehr wohl durch eine Glasröhre und Kautschukröhre mit Quetschhahn ersetzt werden. Für sehr viele Verwendungen hat man nicht nöthig, das in diesem Apparate entwickelte Gas zu waschen und zu trocknen; man berücksichtige, dass es über eine grosse Masse von Zink gehen muss, ehe es austritt. Natürlich steht der weiteren Reinigung nichts entgegen.

Zu Vorlesungszwecken ist auch der (nach dem Kipp'schen Princip construirte) Apparat Fig. 57 sehr geeignet. Ein weiter bauchiger Trichter ist in ein in der Mitte eingeschnürtes Gefäss *dcb* so eingesetzt, dass das Trichterrohr bis in den unteren Theil *d* desselben hineinragt. Die Abtheilung *b* wird durch den Tubulus *c* mit gekörntem Zink gefüllt, dann das zugehörige Glasrohr mit Hahn eingesetzt und durch den Trichter so viel verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) eingefüllt, dass das Zink bedeckt ist. Schliesst man nun den Hahn, so wird die Flüssigkeit in dem Trichter emporgedrückt und die Gasentwickelung hört auf; öffnet man ihn, so tritt Säure zu dem Zink und die Gasentwickelung beginnt wieder. Natürlich muss man zuerst einige Zeit das Gas ausströmen lassen, um die atmosphärische Luft zu verdrängen, bevor man es verwenden kann. Die untere Ausflussöffnung des Gefässes *d* dient dazu, um die mit Zinkvitriol gesättigte Säure abfliessen zu lassen. Es ist zweckmässig, in der Trichterröhre einen starken glatten Kupferdraht stecken zu lassen, um wenn das Rohr durch auskrystallisirtes Zinksulfat verstopft ist, eine Oeffnung herstellen zu können.

Fig. 57.



Es ist oben gesagt worden, dass wie Zink so auch Eisen aus verdünnter Schwefelsäure (oder Salzsäure) Wasserstoffgas entwickelt (Seite 93), dass aber das mit Zink erhaltene Gas viel reiner sei. Selbst das reinste gewöhnliche Eisen, das Schmiedeeisen, enthält nämlich Kohlenstoff in chemischer Verbindung, und dieser gibt mit Wasserstoff unter den obwaltenden Umständen Kohlenwasserstoff. Auch enthält das Eisen häufiger als das Zink Phosphor, Schwefel und Arsen. Daher kommt es,

dass mittelst Eisen entwickeltes Wasserstoffgas stets einen sehr widrigen Geruch hat, der vorzüglich von einem flüchtigen, ölartigen Kohlenwasserstoffe herrührt. Dieser kann beseitigt werden, wenn man das Gas durch concentrirte Schwefelsäure oder durch frisch geglühte Holzkohle gehen lässt, aber das Kohlenwasserstoffgas wird dadurch nicht vollständig entfernt. Daher benutzt der Chemiker Eisen nie zur Bereitung des Gases. Dass das mittelst Zink entwickelte Wasserstoffgas frei von Kohlenwasserstoffen ist, hat Ch. Violette[1]) bestimmt nachgewiesen.

Vollkommen geruchloses, also sehr reines Wasserstoffgas wird erhalten, wenn man gekörntes Zink mit eisernen Nägeln gemengt in einer Gasentwickelungsflasche, welche Erhitzung zulässt, also in einem Kolben oder einer Kochflasche mit Natronlauge oder Kalilauge erhitzt (Runge). Es entsteht dabei eine lösliche Verbindung von Zinkoxyd und Alkali:

$$2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + Zn = H_2 + Zn\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}.$$

Ebenso gibt Aluminium mit Kalilauge eine lebhafte Wasserstoffentwickelung

$$3\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + Al = Al(OK)_3 + 3\,H.$$

Nach Lorin[2]) lösen auch die Ammoniaksalze bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 40°, das Zink unter Wasserstoffentwickelung. Zink mit Eisen zusammen soll bei Gegenwart von freiem Ammoniak fast ebenso schnell aus Ammoniaksalzlösungen Wasserstoff entwickeln, wie aus verdünnter Schwefelsäure. Ammoniumnitrat ist nicht anwendbar, da dieses zur Bildung von Stickoxydul Veranlassung gibt. Ebenso entsteht durch Glühen von (20 Thln.) Eisenfeile mit (1 Thl.) gepulvertem Aetzkali Wasserstoffgas.

Zu technischen Zwecken wird Wasserstoffgas dargestellt, indem man Wasserdampf über glühende Kohlen leitet. Bei Gegenwart von viel Wasserdampf entsteht dabei Kohlensäure und Wasserstoff, welch erstere durch Kalk absorbirt werden kann:

$$2\,H_2O + C = CO_2 + 2\,H_2.$$

Bei zu wenig Wasserdampf und nicht genügend hoher Temperatur entsteht auch Kohlenoxyd. In höherer Temperatur aber wird das Kohlenoxyd durch Wasserdampf zu Kohlensäure oxydirt. Eine werthvolle Vereinfachung obiger Methode haben Tessié du Motay und Maréchal[3]) in die Industrie eingeführt. Sie erhitzen Kohle mit Natron, Kalkhydrat oder Barythydrat in eisernen Retorten und zersetzen so das chemisch gebundene Wasser dieser Basen. Die Kohlensäure wird dann von der Base zurückgehalten:

$$C + CaO + 2\,H_2O = CaCO_3 + 2\,H_2.$$

Dies Verfahren ist von der New-York Oxygen Company zur Ausführung gebracht. Es wird ein Gemenge von Kalk und Anthracit in eisernen Retorten erhitzt. Die Zersetzung geht bei dunkler Rothgluth vor sich und

[1]) Compt. rend. 77, 940. — [2]) Compt. rend. 60, 745. — [3]) Bull. soc. chim. 1868, 1, 334.

ist in 15 Minuten vollendet. Durch Ueberleiten von Dampf über die erhitzte Masse wird dann Kalkhydrat zurückgebildet. Erst nach drei Wochen ist es nöthig, von Neuem Anthracit hinzuzufügen.

Das Wasserstoffgas ist, wie schon gesagt, farblos, geruchlos und geschmacklos. Es ist ein permanentes Gas, d. h. es konnte noch nicht zur Flüssigkeit verdichtet werden, wenigstens gelang dies weder Andrews [1]), der es auf $^1/_{500}$ seines Volums zusammendrückte, noch Natterer [2]), der es einem Drucke von 2790 Atmosphären unterwarf.

Von allen Körpern in der Natur hat das Wasserstoffgas das kleinste specifische Gewicht, die geringste Dichte, es ist, in üblicher Redeweise, der leichteste aller Körper. Berzelius und Dulong fanden das specifische Gewicht 0·0688 bis 0·0689 (atmosphärische Luft = 1·0000); Dumas und Boussingault fanden es später 0·0691 bis 0·0695, im Mittel 0·0693. Die Versuche von Regnault ergaben die Zahl 0·06926; 1 Liter wiegt demnach bei 760 mm B. und 0° C. 0·089578 g [3]), 1 Cubikmeter also 89·578 g.

Wie klein das specifische Gewicht des Gases ist, wie leicht das Gas ist, wird deutlich, wenn man sein Gewicht mit dem Gewichte des gleichen Volumens bekannter Körper vergleicht. Es ist nahezu $14^1/_2$ mal (genau 14·435 mal) leichter als atmosphärische Luft, 11160 mal leichter als Wasser, 151700 mal leichter als Quecksilber, 236000 mal leichter als Platin. Der Unterschied zwischen dem specifischen Gewichte des Gases und dem der Luft ist grösser, als der Unterschied zwischen dem specifischen Gewichte des Wassers und dem des Quecksilbers, denn das Wasser ist nur $13^1/_2$ mal leichter (weniger dicht) als Quecksilber.

Das specifische Gewicht des Wasserstoffgases kann auch durch Rechnung ermittelt werden. Es vereinigen sich 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas zu Wasser. Enthält nun das Wasser auf 1 Gewthl. Wasserstoff 8 Gewthle. Sauerstoff, so beträgt das Gewicht von 2 Vol. Wasserstoffgas $^1/_8$ des Gewichtes von 1 Vol. Sauerstoffgas, also das Gewicht von 1 Vol. Wasserstoffgas $^1/_{16}$ des Gewichtes von 1 Vol. Sauerstoffgas. Erinnert man sich, dass die Gewichte gleicher Volumina die specifischen Gewichte sind, so ist das specifische Gewicht des Wasserstoffs $^1/_{16}$ vom specifischen Gewichte des Sauerstoffs, also $\frac{1 \cdot 10563}{16} = 0 \cdot 0691$. Die Zahl ist nur dann richtiger, als die durch den Versuch, durch Wägung des Wasserstoffgases, gefundene Zahl, wenn das Wasser wirklich aus 1 Gewthl. Wasserstoff und 8 Gewthln. Sauerstoff besteht und wenn unzweifelhaft das specifische Gewicht des Sauerstoffgases genauer als das des Wasserstoffgases durch Wägung ermittelt worden ist. In der That muss bei dem Wägen des Sauerstoffgases der Versuchsfehler kleiner sein, als beim Wägen des Wasserstoffgases, weil man bei gleichem Volumen mit einem weit grösseren Gewichte zu thun hat, und überdies lässt sich Sauerstoffgas leichter vollkommen rein erhalten als Wasserstoffgas. Das specifische Gewicht des Wasserstoffgases ist dann 0·0691, und danach wiegt ein Liter des Gases 0·0893625 g. Nimmt man dagegen für Sauerstoff das Stas'sche Atom-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **123**, 271 und **124**, 360. — [2]) Pogg. Ann. **94**, 436. — [3]) 0·089608 g, d. h. unter dem Breitengrade von Paris, in Berlin 0·089608 g.

gewicht 15·96 an, so ist das specifische Gewicht des Wasserstoffs wie vorhin = 0·06926.

Von Wasser wird das Wasserstoffgas nur in geringer Menge absorbirt und zwar scheint die Löslichkeit von der Temperatur unabhängig zu sein. Bunsen [1]) fand, dass 100 Vol. Wasser bei 0^0 bis 20^0 und den dazwischen liegenden Temperaturen 1·93 Vol. Wasserstoffgas aufnehmen. 100 Vol. Alkohol nehmen bei 0^0 6·925 Thle. auf und der Absorptionscoefficient (für 1 Vol. Alkohol) ist bis 25^0 durch die Gleichung ausgedrückt:

$$C = 0{\cdot}06925 - 0{\cdot}0001487\,t + 0{\cdot}000001\,t^2.$$

Das Gas ist begreiflich nicht im Stande, das Athmen zu unterhalten, denn dazu gehört Sauerstoffgas; es stirbt daher ein in dasselbe gebrachtes Thier an Erstickung, wegen Mangels an Sauerstoff. Mit einer gewissen Menge Luft vermischt lässt es sich ohne Unbequemlichkeit und ohne nachtheilige Wirkung einathmen. Eben so wenig wie das Athmen, und aus gleichem Grunde, kann Wasserstoffgas das Verbrennen unterhalten; brennende Körper erlöschen in dem Gase. Es ist aber höchst brennbar, brennt angezündet mit sehr schwach leuchtender Flamme; das Product der Verbrennung ist Wasser, das bei der hohen Temperatur dampfförmig, gasförmig, auftritt. 1 Thl. Wasserstoff entwickelt bei dieser Verbrennung 34 462 Wärmeeinheiten, d. h. es wird so viel Wärme frei, dass dadurch 34 462 Thle. Wasser von 0^0 auf 1^0 erwärmt werden können. Es ist dies die grösste Wärmemenge, welche überhaupt bei der Verbrennung irgend eines Körpers in Luft oder Sauerstoff entwickelt wird.

Die specifische Wärme des Gases (bei constantem Druck) ist 3·4046, wenn die specifische Wärme des gleichen Gewichtes Wasser = 1·0000; sie ist 0·2356, wenn die specifische Wärme des gleichen Volumens Luft = 0·2377.

Im Spectrum des Wasserstoffs befinden sich vier helle Linien, von denen eine rothe und eine grünlich-blaue besonders hell sind. Die Wellenlängen dieser Linien sind nach Angström in $^1/_{10000000000}$ m

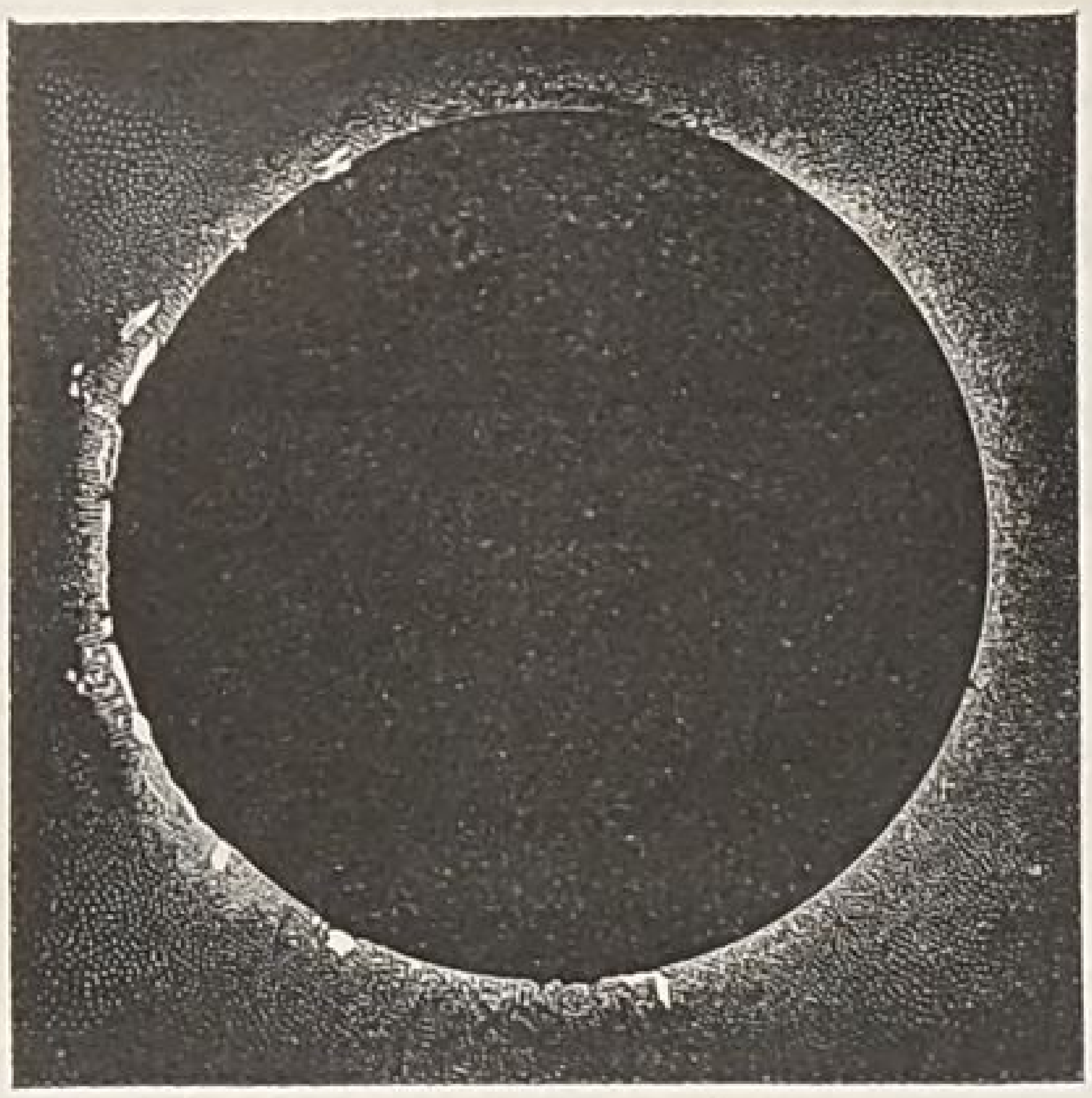
Hα (roth) = 6562
Hβ (grünblau) = 4861
Hγ (blauviolett) . . . = 4340
Hδ (violett) = 4101.

Vermittelst dieser Spectrallinien ist es gelungen, das Vorkommen von ungeheuren Mengen von Wasserstoff im Weltraume, namentlich auf der Sonne und vielen Fixsternen nachzuweisen. Die Linien Hα, Hβ, Hγ, Hδ fallen genau mit den dunkeln Frauenhofer'schen Linien *C*, *F*, *G* und *h* des Sonnenspectrums zusammen. Allein auch die hellen Wasserstofflinien sind unter gewissen Umständen zu bemerken. Schon lange hatte man bei totalen Sonnenfinsternissen eigenthümliche rothe, flammenähnliche Gebilde beobachtet, welche vom Sonnenrande aus in einer Höhe von 120 000 bis 150 000 Kilometer emporschossen und denselben den Namen Protuberanzen gegeben. J. Norman Lockyer und Janssen beobachteten nun fast gleichzeitig, dass in dem Spectrum dieser Protuberanzen drei helle Streifen sich befinden, von denen zwei mit den Wasserstofflinien *C* und *F* zusammenfielen. Lockyer wies später auch noch die blaue Wasserstofflinie in diesem Spectrum nach. Aus diesen und anderen

[1]) Gasometrische Methoden, 154.

Beobachtungen geht hervor, dass die Sonne ringsum von einer Hülle glühenden Wasserstoffgases, welche man Chromosphäre genannt hat, umgeben ist und die Protuberanzen locale Anhäufungen dieser Atmosphäre sind. Fig. 58 zeigt die Protuberanzen, wie sie bei der totalen Sonnenfinsterniss von 1860 beobachtet wurden. Dieselben verändern ausserordentlich schnell ihre Form, so dass z. B. eine Protuberanz von 44 000 Kilometer Höhe innerhalb 10 Minuten sich fast vollständig verflacht hatte. Fig. 59 und Fig. 60 zeigen die Veränderung einer von Zöllner beobachteten Protuberanz innerhalb 15 Minuten. Es herrschen also in der Wasserstoffatmosphäre der Sonne Strömungen und Wirbelstürme, die unsere stärksten irdischen Orkane an Heftigkeit bei weitem übertreffen. Nach Frankland und Lockyer ist die Dichte des Wasserstoffs in den höheren Protuberanzen sehr gering und selbst in den untersten Schichten der Chromosphäre der Druck sehr viel geringer als der Luftdruck auf der Oberfläche der Erde.

Fig. 58.



Auch auf den meisten Fixsternen findet sich Wasserstoffgas, z. B. in sehr grosser Menge auf dem Sirius, in dessen Spectrum vier dunkle Linien

Fig. 59.



Fig. 60.



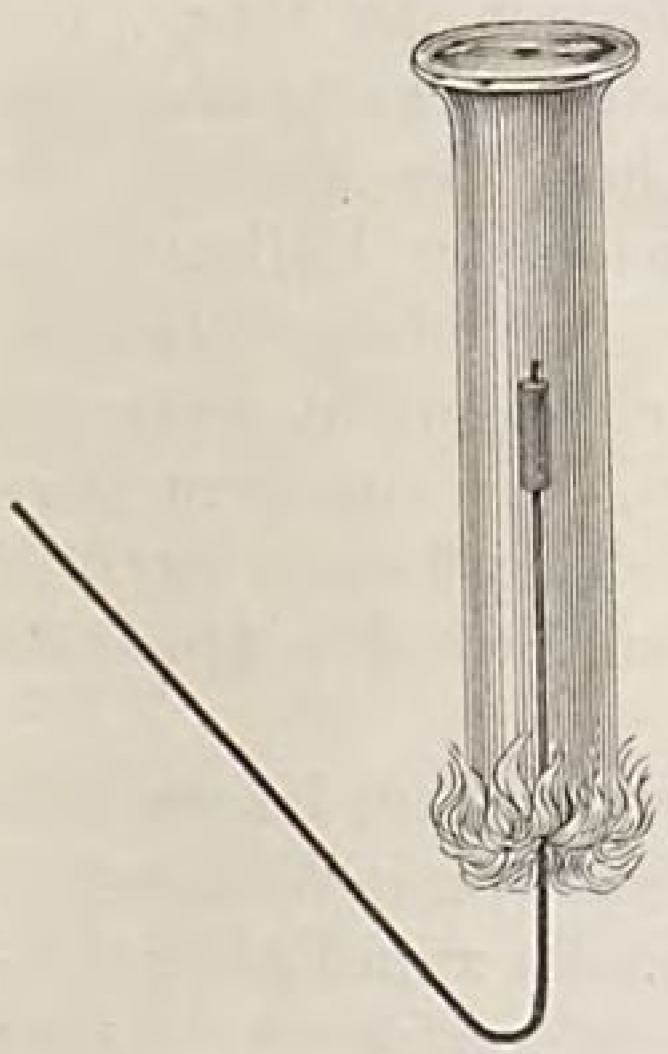
genau mit den vier Wasserstofflinien zusammenfallen. Ein ähnliches Spectrum wie der Sirius zeigen auch die Sterne des grossen Bären, α Lyrae, Wega, Regulus, Aldebaran u. s. w. Dagegen findet sich auf manchen Sternen, z. B. Beteigeuze (α Orionis) kein Wasserstoff. Einige Sterne geben auch die hellen Linien des Wasserstoffs, so z. B. γ Cassiopeae und β Lyrae. Eine sehr interessante Beobachtung machten Huggins und Miller im Mai des Jahres 1866. Im Sternbild der nördlichen Krone befindet sich ein ganz schwacher teleskopischer Stern, der plötzlich am

12. Mai des genannten Jahres als Stern zweiter Grösse aufflammte, um am 20. August wieder zu seiner früheren Grösse herabzusinken. Die spectralanalytische Beobachtung ergab, dass das Spectrum des Sterns während seiner plötzlichen Helligkeit aus zwei aufeinander liegenden Spectren bestand, von welchen das eine das eines gewöhnlichen Fixsterns war, das andere die hellen Wasserstofflinien zeigte. Diese wurden allmälig immer schwächer und verschwanden mit abnehmender Helligkeit des Sterns zuletzt ganz. Es hatte also auf diesen Sternen eine plötzliche Eruption von Wasserstoffgas stattgefunden, das in Brand gerathen und bald vollständig verbrannt war.

Zur Erläuterung der angegebenen Eigenschaften des Wasserstoffgases lassen sich verschiedene Versuche anstellen, und an diese dann mannigfache Betrachtungen knüpfen. Zieht man von einem aufrechtstehenden, mit dem Gase gefüllten Glascylinder die bedeckende Glasplatte ab und nähert man der Mündung desselben, in demselben Augenblicke, einen brennenden Wachsstock, so schlägt eine hohe wenig leuchtende Flamme empor, weil das in dem Cylinder befindliche Gas, wegen des geringen specifischen Gewichtes, augenblicklich in die Höhe steigt, d. h. von der einfallenden Luft herausgedrückt wird. Wartet man nach dem Abziehen der Glasplatte mit der Annäherung des Wachsstockes nur einige Augenblicke, so erfolgt keine Entzündung, weil alles Gas entwichen ist.

Zieht man die Glasplatte von dem Cylinder, indem man diesen umgekehrt, mit der Mündung nach unten, hält, so bleibt das Gas längere Zeit darin. Steckt man dann einen auf einem gebogenen Drahte befestigten brennenden Wachsstock von unten in den Cylinder, wie es Fig. 61 zeigt, so wird das Gas an der Mündung des Cylinders entzündet, aber die Flamme des brennenden Wachsstocks erlischt oberhalb der brennenden Gasschicht, weil das Wasserstoffgas, wie gesagt, das Verbrennen nicht unterhalten kann. Beim Herabsenken entzündet sich der Wachsstock wieder an dem brennenden Gase, und so kann das Verlöschen und Sichentzünden wiederholt gezeigt werden, wenn der Schenkel des Drahtes, welcher den Wachsstock trägt, hinreichend lang ist, um diesen hoch genug in den Cylinder hinaufzubringen.

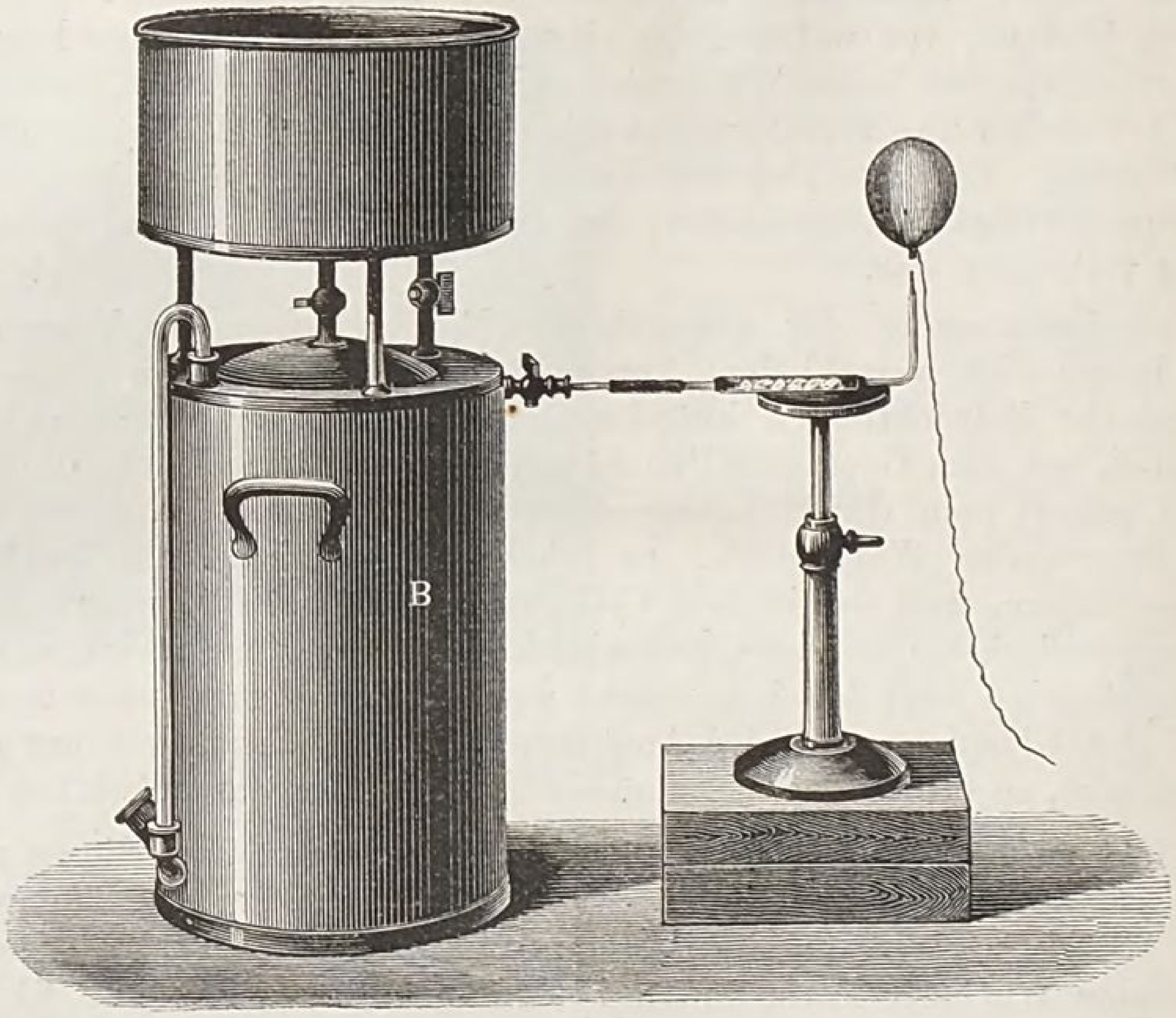
Fig. 61.



Das geringe specifische Gewicht des Wasserstoffgases lässt sich auch daran zeigen, dass Ballons aus dünnem leichtem Stoffe in die Höhe steigen, wenn sie damit gefüllt werden. Man erhält solche Ballons (aus Collodium, seltener aus Goldschlägerhäutchen) von Mechanikern oder von denen, welche mit chemischen Apparaten handeln. Die Füllung mit dem Gase kann sehr bequem aus dem Gasbehälter geschehen, wie es Fig. 62 (a. f. S.) zeigt. Man steckt den Ballon, zusammengedrückt, also von Luft entleert, mit seiner Oeffnung, in welcher ein Stück Federkiel befestigt ist, auf die Spitze der Glasröhre und lässt das Gas eintreten, vorsichtig, damit der Ballon nicht zerplatze. Die auf dem Träger liegende Röhre ist eine Trockenröhre (Chlorcalciumröhre).

Der seidene Faden, welcher an den Federkiel gebunden ist, bewirkt, dass die Oeffnung des Ballons bei dessen Aufsteigen nach unten gekehrt bleibt.

Fig. 62.



Sinkt dann der Ballon wieder, was in Folge der Diffusion der Gase, des Durchgangs der Gase durch Membranen, bald geschieht, so kann man ihn wieder zum Steigen bringen, indem man einen Theil des Fadens abschneidet. Der Ballon steigt, wenn sein Gewicht, nach der Füllung mit Wasserstoffgas, geringer ist, als das Gewicht eines gleichen Volumens atmosphärischer Luft. Den Betrag, um welchen sein Gewicht geringer ist, nennt man die Steigkraft. Auf ähnliche Weise, wie aus dem Gasbehälter, kann der Ballon aus einer Gasentwickelungsflasche gefüllt werden; man steckt ihn z. B. auf die von der Trockenröhre des Apparats Fig. 53 abgehende Glasröhre.

Anstatt der Ballons aus Collodium, Goldschlägerhäutchen, lassen sich sehr gut auch die rothen Kautschukballons benutzen, welche, mit Wasserstoff gefüllt, jetzt so häufig als Spielzeug der Kinder dienen. Da zum Füllen derselben ein ziemlich starker Druck gehört, denn sie werden erst durch das Gas ausgedehnt, so ist es nicht möglich, sie aus dem Gasbehälter zu füllen. Hat man nicht eine kleine Druckpumpe, durch welche das Gas aus dem Behälter geholt und in den Ballon gepumpt werden kann, so füllt man sie sehr leicht auf folgende Weise. Man lässt zunächst das Wasserstoffgas aus dem Behälter, oder aus einer Gasentwickelungsflasche, in eine leere, zusammengedrückte Thierblase treten, an welcher ein Hahnrohr befestigt ist, wie es Fig. 63 zeigt. Ein Kautschukröhrchen vermittelt die Verbindung des Hahnrohrs mit dem Ansatzrohre des Behälters oder des Gasleitungsrohres. Ist die Blase gefüllt, so schliesst man den Hahn, bindet

den Ballon fest an das Rohr, öffnet den Hahn und drückt das Gas aus der Blase in den Ballon, bis dieser hinreichend aufgebläht ist. Nachdem man dann den Hahn wieder geschlossen hat, bindet man den Ballon mit einem langen Faden vor der Röhre fest zu und löst ihn von der Blase ab.

Fig. 63.



Bei einem Versuche wog der leere Ballon 1·285 g, der seidene Faden 0·117 g. Nach dem Füllen mit Wasserstoffgas konnte der Ballon noch ein an den Faden gebundenes und belastetes Papierschiffchen tragen, das 0·9 g wog. Das Gesammtgewicht des Ballons, des Fadens und des Schiffchens war also 2·3 g. Der Ballon hatte gefüllt einen Durchmesser von 16 Centimeter, enthielt also 2143 cbcm Wasserstoffgas [1]). 2143 cbcm Wasserstoffgas wiegen 0·191 g [2]); dasselbe Volumen Luft wiegt 2·772 g; der Unterschied im Gewichte war also 2·571 g. Dies ist die berechnete Steigkraft des Ballons, sie betrug in Wirklichkeit, wie gesagt, nur 2·3 g, was nicht auffallen kann, da das Gas nicht trocken, auch nicht absolut rein war. Es steht übrigens begreiflich nichts entgegen, beim Füllen des Ballons zwischen denselben und die Blase eine Trockenröhre anzubringen; die Korke derselben müssen aber festhalten, da sie den Druck zu erleiden haben.

Auch durch das rasche Aufsteigen von Seifenblasen, die mit Wasserstoff gefüllt sind, lässt sich das geringe specifische Gewicht des Gases veranschaulichen. Man taucht dazu eine ziemlich enge, oben trichterartig erweiterte Glasröhre, oder auch das Stück eines Pfeifenstiels, durch welche ein mässig starker Wasserstoffstrom hindurchtritt, einen Moment in eine Seifenlösung aus Mandelseife, welcher man etwas Glycerin hinzugefügt hat. Sobald die Blase sich gebildet, schleudert man sie durch heftiges Schütteln der Röhre ab. Meistens bildet sich nach der ersten Blase noch eine zweite und dritte, ohne dass man wieder in die Seifenlösung einzutauchen braucht. Will man die Blasen entzünden, so muss ein Assistent mit einem Stabe, an dem oben eine brennende Wachskerze befestigt ist, zur Hand sein. Die Blasen steigen ausserordentlich rasch in die Höhe, so dass eine ziemliche Gewandtheit dazu gehört, nicht die meisten entwischen zu lassen.

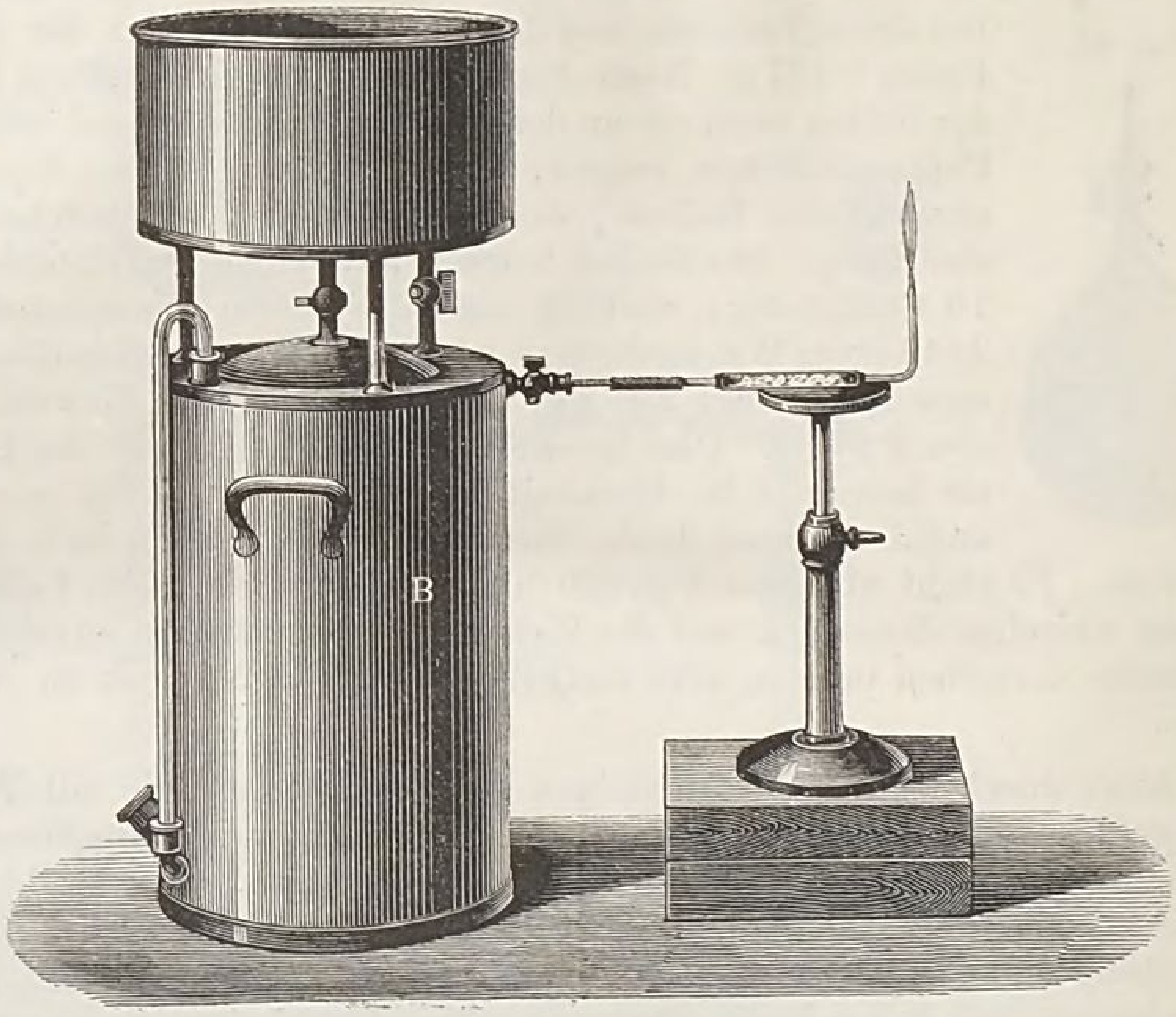
Lässt man Wasserstoffgas aus einer engen Röhre ausströmen, so brennt es, angezündet, mit sehr schwach leuchtender Flamme. Dies zu zeigen dient am besten der Apparat, welcher zum Füllen des kleinen Ballons benutzt wird (Fig. 64 a. f. S.). Der Hahn am Gasbehälter gestattet die Regelung des Gasstroms, die Flamme kann beliebig vergrössert und verkleinert werden. Minder geeignet für den Zweck sind die in Fig. 65 und Fig. 66 abgebildeten Apparate, Gasentwickelungsflaschen, in welche die Materialien zur Entwickelung des Gases gebracht werden. Aus später

[1]) $V = \frac{D^3 \cdot \pi}{6}$, wo V den Inhalt, D den Durchmesser, π die bekannte Zahl 3·1416 bedeutet.

[2]) Bei 760 mm B. und 0° C.; die Temperatur war höher, die Correction wegen des Drucks und der Temperatur kann aber bei diesem Beispiele unterlassen werden.

einleuchtendem Grunde muss man mit dem Anzünden des Gases warten, bis man sicher sein kann, dass alle Luft aus den Flaschen durch das Gas

Fig. 64.



verdrängt worden ist. Der Apparat Fig. 66 gestattet das Nachgiessen der Säure, ohne dass man nöthig hat, die Flamme auszulöschen und den Kork abzunehmen. Die Röhre, aus welcher das Gas strömt und welche man nicht zu enge nimmt, muss durchaus unten schräg abgeschnitten sein, damit sich nicht Tropfen von Flüssigkeit in derselben ansammeln (S. 95); die Flamme würde sonst verlöschen. Die Kugel an der Röhre Fig. 65 bezweckt die Verdichtung des Wasserdampfs, der sich dem Gase reichlich beimengt, wenn der Inhalt der Flasche warm wird. Sie kann begreiflich auch an dem Rohre des anderen Apparats vorhanden sein und zeigt sich hier, wie in ähnlichen Fällen, sehr nützlich. Am sichersten ist es, das Gas durch eine Trockenröhre mit Stücken Kalihydrat zu leiten, ehe man es in die Röhre treten lässt, an welcher es angezündet werden soll.

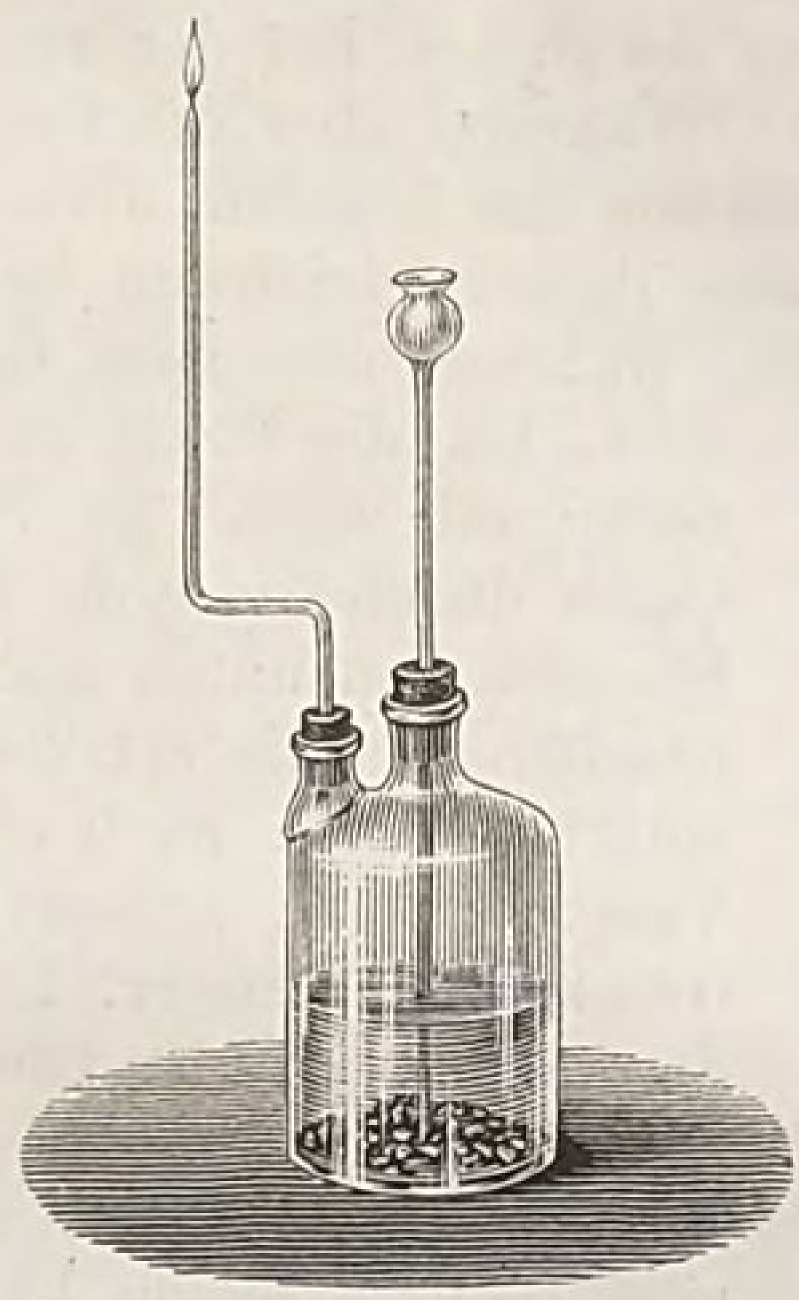
Das Verbrennungsproduct des Wasserstoffgases ist, wie schon oben gesagt, Wasser, die Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff. Man bemerkt die Entstehung des Wassers nicht, weil dasselbe bei der Verbrennungstemperatur dampfförmig ist und der unsichtbare Dampf sich der Luft beimengt. Hält man aber über die Flamme des Gases ein trockenes kaltes Glas, ein Becherglas, einen Kolben oder eine Glasglocke, so beschlagen diese mit einem Thau von Feuchtigkeit, weil der Wasserdampf an der kalten Fläche verdichtet wird. Natürlich wird der Beweis, dass Wasser entsteht, nur erbracht, wenn das Gas trocken ist, wie es der Apparat Fig. 64 liefert. Aus feuchtem Gase kann sich Wasserthau an kalte Gegenstände anlegen, ohne dass es entzündet ist.

Die Flamme des Wasserstoffgases ist wie gesagt sehr heiss, aber nur wenig leuchtend. Streut man jedoch trockenes feines Kohlenpulver oder

Fig. 65.



Fig. 66.



besser Hexenmehl (*Lycopodium*) in die Flamme, so kommen glühende Kohlentheilchen in dieselbe und sie wird stärker leuchtend. Dasselbe kann man dadurch erreichen, dass das Wasserstoffgas mit dem Dampfe eines flüssigen, sehr flüchtigen Kohlenwasserstoffs, z. B. mit dem Dampfe der sehr flüchtigen Flüssigkeiten aus Petroleum oder Steinkohlentheer (Benzol), beladen wird. Um dies zu zeigen, kann der in Fig. 67 abgebildete einfache kleine Apparat dienen. In dem weitmündigen Glasgefässe befindet sich Baumwolle, welche mit dem erwähnten flüchtigen Kohlenwasserstoffe benetzt ist. Lässt man nun durch die zweischenklige Glasröhre aus einem Gasbehälter oder aus einem Entwickelungsapparate Wasserstoffgas in dasselbe treten, so verdunsten diese Flüssigkeiten in dem Gase, und wird es angezündet, so brennt es mit langer heller Flamme. Die nicht leuchtende Wasserstoffgasflamme berusst einen hineingehaltenen Porcellanteller nicht, dieser beschlägt sich nur mit Thau von Feuchtigkeit, indem sich der entstehende Wasserdampf darauf verdichtet, hält man aber den Teller in die auf angegebene Weise leuchtend gemachte Flamme, so setzt sich Russ darauf ab, es muss also Russ in derselben vorhanden sein. Von diesem glühenden Russe (Kohlenstoff) rührt das Leuchten her; die genannten Kohlenwasserstoffe verbrennen nämlich unter Ausscheidung von russförmigem Kohlenstoff, der erst am äussersten Saume der Flamme zur Verbrennung gelangt, in der Flamme glühend ist (vgl. S. 52). Man hat eine Flamme, wie sie sich beim Einstreuen von Lycopodium in eine Wasserstoffgasflamme zeigt. Auch durch Hineinbringen einer Schlinge oder Spirale aus sehr feinem Platindraht in die Wasserstoffflamme tritt eine bedeutende Lichtentwickelung ein, indem der Platindraht bis zum beginnenden Weissglühen erhitzt wird.

Fig. 67.



Wodurch die Gestalt der Flamme bedingt ist, wird deutlich, wenn man den Vorgang bei der Verbrennung des ausströmenden Gases näher ins Auge fasst. Die aus der engen Oeffnung mit einer gewissen Geschwindigkeit ausströmende Gassäule verbrennt nur an der Oberfläche, denn nur zu dieser hat der zum Verbrennen nöthige Sauerstoff der Luft Zutritt. Während aber die äussere Schicht der Gassäule verbrennt, setzt der Gasstrom im Inneren derselben den Weg nach aufwärts fort. Die Oberfläche dieser gleichsam herausgeschobenen Gassäule verbrennt nun ebenfalls, während eine neue Gassäule sich herausschiebt, und dies geht so lange fort, bis die Säule so dünn geworden ist, dass sie vollständig verbrannt wird. In Folge der Ausdehnung des ausströmenden Gases durch die hohe Temperatur der Flamme verbreitet sich die Flamme von unten nach oben zu bis zu einem gewissen Punkte, nämlich bis die stärkste Ausdehnung eingetreten ist, und dann spitzt sie sich nach oben hin zu. Fig. 68 veranschaulicht den Vorgang. Je grösser die Geschwindigkeit des ausströmenden Gases, desto länger, höher, muss die Flamme werden, weil desto dünner die an der Oberfläche des Gasstromes in einer gewissen Zeit verbrennende Gasschicht ist. Bei grosser Geschwindigkeit ist keine Zeit zur Ausdehnung des Gases vorhanden, entsteht eine langgestreckte Flamme, die sich nur oben verbreitert und hier keine oder doch nur eine kleine Spitze zeigt, weil sich das Gas auf seinem Wege schon mit Luft gemengt hat und dann nicht allein an der Oberfläche verbrennt.

Fig. 68.



Weshalb die Verbrennung des aus den Apparaten Fig. 64, 65, 66 ausströmenden und angezündeten Gases sich nicht in den Gasbehälter oder die Entwickelungsflasche fortpflanzt, erklärt sich einfach daraus, dass Verbrennung hier nichts weiter, als Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff heisst. In dem Gasbehälter oder den Gasentwickelungsflaschen befindet sich nur der brennbare Körper, das Wasserstoffgas, es fehlt darin der zum Verbrennen erforderliche Sauerstoff. Erst wenn das Gas in die Luft tritt, also mit Sauerstoffgas zusammentrifft, und angezündet wird, d. h. hinreichend stark erhitzt wird, sind die Bedingungen zur Verbrennung vorhanden. Es fährt fort, nach dem Anzünden zu verbrennen, weil die bei der Verbrennung des entzündeten Gases entwickelte Hitze das nachströmende Gas auf die zum Verbrennen erforderliche Temperatur erhebt, also gleichsam fortwährend anzündet.

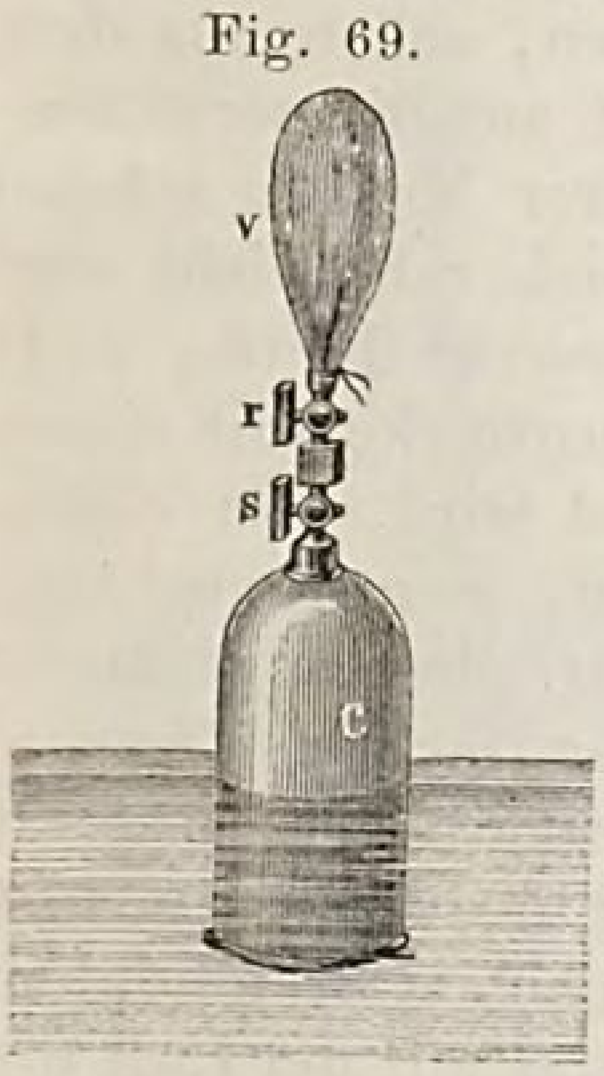
Wenn aber das Wasserstoffgas mit atmosphärischer Luft gemengt wird, wo dann jedes Theilchen desselben von dem zu seiner Verbrennung erforderlichen Sauerstoffgase umgeben ist, so findet beim Anzünden die Verbrennung des Gases durch die ganze Masse des Gemenges und zwar in einem Augenblicke statt. In Folge der plötzlichen und wegen der hohen Verbrennungstemperatur bedeutenden Ausdehnung des Verbrennungsproductes, des Wasserdampfes, werden dünnere Hüllen, in denen das Gemenge eingeschlossen ist, zersprengt, und Gefässe, Behälter, in denen sich das Gemenge befindet, zersprengt, wenn diese nicht widerstandsfähig genug gegen den Druck des Wasserdampfes sind oder diesem nicht schnell genug Austritt gestatten. Dabei entsteht ein starker Knall, es findet das statt, was man Explosion nennt, indem die Luft durch den Wasserdampf verdrängt wird, nach Verdichtung desselben in den luftleeren Raum stürzt

und heftig erschüttert wird. Dass die Luft die Ursache des Knalles ist, geht daraus hervor, dass er sich nicht zeigt, sobald die Luft ausgeschlossen bleibt; man redet dann nicht von Explosion, sondern von Verpuffung. Es ist klar, dass die Explosion am heftigsten sein muss, wenn das Wasserstoffgas mit nicht mehr und nicht weniger Luft gemischt wird, als zu seiner Verbrennung nöthig ist; es ist dies bei dem Verhältnisse von 2 Vol. Wasserstoffgas und 5 Vol. Luft der Fall.

Die Explosion lässt sich auf verschiedene Weise gefahrlos zeigen. Man drückt aus der oben, Seite 109, erwähnten Blase einen Theil der Luft aus und lässt einen entsprechenden Theil Wasserstoffgas aus dem Gasbehälter oder einem Gasentwickelungsapparate in dieselbe treten [1]). Taucht man nun die Mündung des Hahnrohres in Seifenwasser, das sich auf einer Untertasse befindet, und drückt man, nach ein wenig geöffnetem Hahne, Gas aus der Blase, so entstehen auf der Oberfläche des Wassers Seifenblasen, welche sich, wenn man einen, auf einem Stabe befestigten brennenden Wachsstock an dieselbe bringt (natürlich nach Entfernung der Blase) mit Knall entzünden. Auch kann man die Seifenblasen wie bei reinem Wasserstoffgas aufsteigen lassen und erst in der Luft entzünden (vgl. S. 109). Da die Haut der Seifenblasen so ausserordentlich dünn ist, so ist von einem Rückschlag bei der Explosion der Blasen nichts zu spüren. Man kann deshalb eine grosse Seifenblase auf die Hand bringen und hier explodiren lassen, ohne eine Erschütterung zu empfinden.

Sollen genau 2 Vol. Wasserstoffgas und 5 Vol. Luft in die Blase gebracht werden, so geschieht dies sehr leicht mittelst einer Glasglocke *c*, Fig. 69, die oben mit einer Messingfassung und einem Hahnrohre *s* versehen ist. Man füllt die Glocke mit Wasser, stellt sie auf die Brücke der pneumatischen Wanne und lässt zweimal den Inhalt eines kleinen Cylinders voll Wasserstoff und fünfmal den Inhalt desselben Cylinders voll Luft in die Glocke treten. Steckt man nun mittelst eines Kautschukröhrchens die Blase auf die Glocke, bringt man diese in tiefes Wasser (der pneumatischen Wanne, wenn sie tief genug ist), und öffnet dann beide Hähne, so wird das Gasgemenge durch den Wasserdruck aus der Glocke in die Blase gedrängt.

Fig. 69.



Auch die sogenannte elektrische Pistole ist für den Zweck sehr geeignet und lehrt, dass das explosive Gemenge durch den elektrischen Funken entzündet wird. Sie besteht, wie aus Fig. 70 (a. f. S.) ersichtlich, aus einem hohlen Rohre von Messingblech, das hinten auf einem hölzernen Handgriffe steckt, in der vorderen Wand eine weniger weite, etwas conische Röhre hat, welche die Mündung der Pistole darstellt. In die auf der unteren Seite befindliche kurze Messingröhre ist eine enge Glasröhre festgekittet, durch welche, ebenfalls festgekittet, ein Draht geht, der aussen eine kleine Kugel *a* trägt und innen bis nahe an die obere Wand der Pistole reicht. Hält man die Mündung der Pistole einige Augen-

[1]) Da man für den Versuch nur wenig des explosiven Gemisches bedarf, so kann man, wenn die Blase gross ist, einen Theil derselben durch einen Faden abbinden, abschnüren.

blicke über eine Röhre, aus welcher Wasserstoffgas strömt — man lässt die Röhre in die Pistole hineintreten —, so entsteht in der Pistole das explosive Gemisch; verschliesst man nun sogleich die Mündung, dieselbe immer nach unten haltend, mit einem gut geklopften, also weichen Korke, der so dick sein muss, dass er nur einige Linien in die Mündung geht, aber gut passt, und nähert man hierauf die Kugel *a* dem Conductor einer Elektrisirmaschine, oder bringt man an die Kugel den Knopf einer kleinen geladenen Leydener Flasche, so erfolgt, beim Ueberspringen des elektrischen Funkens, Entzündung des explosiven Gemisches, und der Kork wird mit heftigem Knalle herausgetrieben.

Fig. 70.



Man darf nicht wagen, das explosive Gasgemisch in einem Glasgefässe mit enger Mündung zu entzünden; das Gefäss würde mit heftigem Knalle zerschmettert werden und man liefe Gefahr, durch die umhergeschleuderten Glasstücke verletzt zu werden. Deshalb hat man sich zu hüten, das aus einer Gasentwickelungsflasche ausströmende Wasserstoffgas früher zu entzünden, als die Luft der Flasche vollständig durch das Gas verdrängt ist (Seite 110). Will man die Explosion und das Zertrümmertwerden der Gasentwickelungsflasche zeigen, so umwickelt man die Flasche mit einem Tuche und beseitigt so die Möglichkeit, durch die Glasscherben beschädigt zu werden.

Es mag darauf aufmerksam gemacht werden, dass keineswegs allein dieses brennbare Gas mit atmosphärischer Luft ein explosives Gemenge bildet, sondern dass jedes brennbare Gas und ein jeder brennbare Dampf dazu geeignet ist. Aus den Wirkungen, welche kleine Mengen von explosiven Gasgemischen hervorzubringen vermögen, schon aus dem heftigen Knalle bei deren Entzündung, kann man leicht auf die zerstörenden Wirkungen schliessen, welche die Explosion grösserer Mengen solcher Gemische hervorzubringen im Stande ist. Man kann sich z. B. leicht vorstellen, wie die Wirkung sein wird, wenn ein geschlossener Raum, z. B. Zimmer, Keller u. s. w. oder ein Stollen in einem Bergwerke mit einem explosiven Gemische angefüllt ist und dieses entzündet wird. In einem Zimmer kann sich ein explodirendes Gasgemisch bilden, wenn Leuchtgas aus den Leitungsröhren in bedeutender Menge ausströmt, ohne angezündet zu sein, oder wenn ein grösseres Gefäss mit einer sehr flüchtigen brennbaren Flüssigkeit, wie Aether oder Petroleum, darin zerbrochen wird, in welchem Fall sich der brennbare Dampf mit der Luft des Locals mengt. Schon beim Sauerstoff ist erwähnt, dass sich in manchen Steinkohlenbergwerken Kohlenwasserstoffgas, Methan, entwickelt, das mit der Luft der Gruben die sogenannten schlagenden Wetter bildet.

Hält man über eine kleine Wasserstoffgasflamme einen Glascylinder, oder eine an beiden Seiten offene Glasröhre, wie es Fig. 71 zeigt, so entsteht eine Reihe schwacher Verpuffungen, indem sich die einströmende Luft mit dem Gase mischt. Die Luft kommt dadurch in Schwingungen und es werden Töne gehört, von denen manche den Tönen einer Glasharmonika gleichen; sie sind tiefer oder höher, je weiter oder enger der Cylinder oder die Glasröhren sind und je nachdem man diese höher oder tiefer hält (chemische Harmonika). Zum sicheren Gelingen des Versuchs ist es unerlässlich, dass die Wasserstoffgasflamme sehr klein sei.

In dem explosiven Gemenge aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 5 Vol. atmosphärischer Luft enthalten die 5 Vol. Luft 1 Vol. Sauerstoffgas, das ist gerade so viel, als zum Verbrennen der 2 Vol. Wasserstoffgas erfordert wird. Die 4 Vol. Stickstoffgas der Luft (5 Vol. Luft enthalten sehr annähernd 4 Vol. Stickstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas) haben an der Verbrennung keinen Theil, sie schwächen die Explosion, weil sie die Verbrennungstemperatur erniedrigen, indem sie mit erhitzt werden müssen (Seite 50). Wird daher das Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas gemengt, anstatt mit atmosphärischer Luft, so ist die Explosion weit heftiger, und zwar am heftigsten, wenn man auf 2 Vol. Wasserstoffgas 1 Vol. Sauerstoffgas nimmt. Das Gemisch wird Knallgas genannt.

Zur Darstellung desselben mischt man Wasserstoff und Sauerstoff in dem entsprechenden Verhältniss. Man bedient sich dazu des schon

Fig. 71.

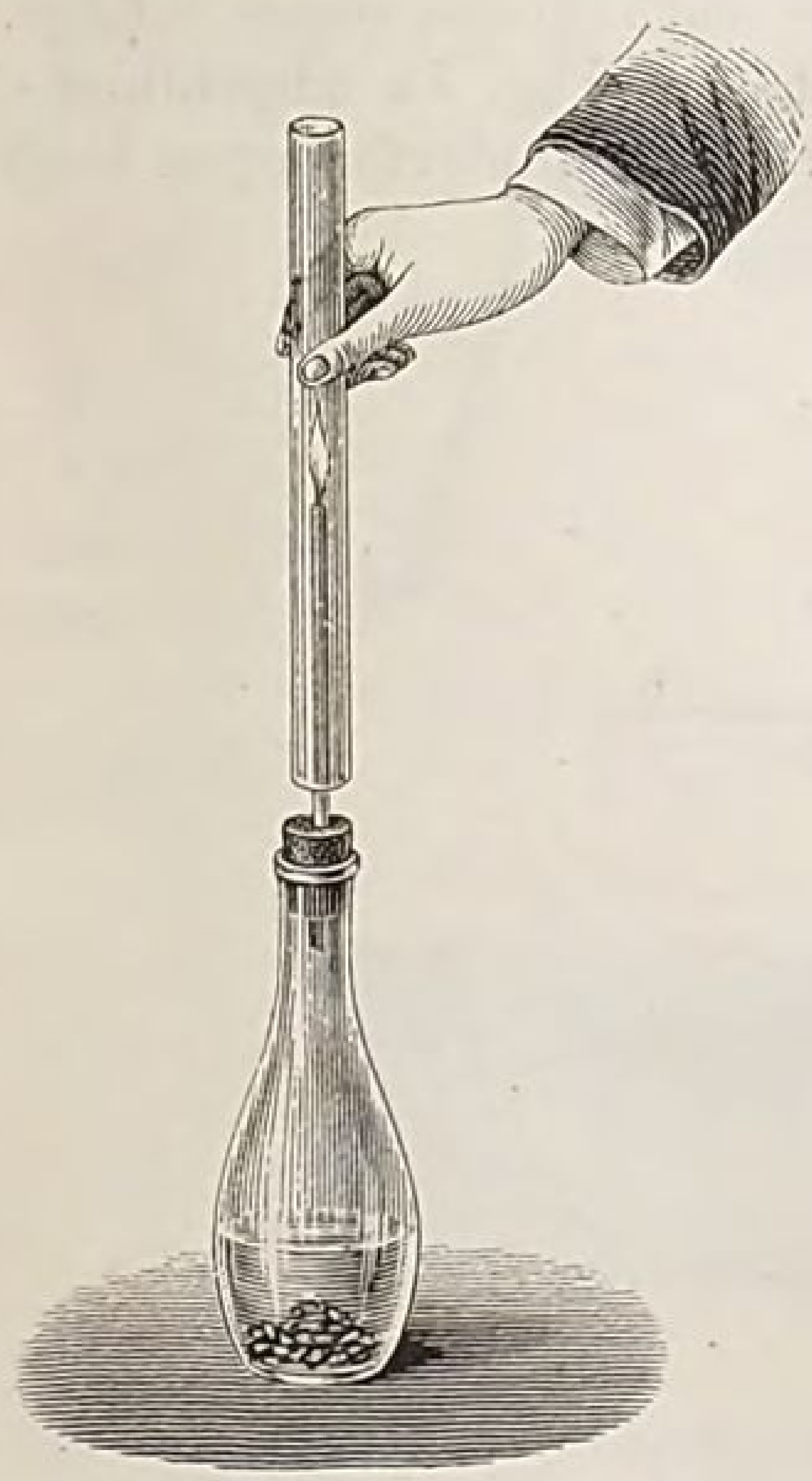
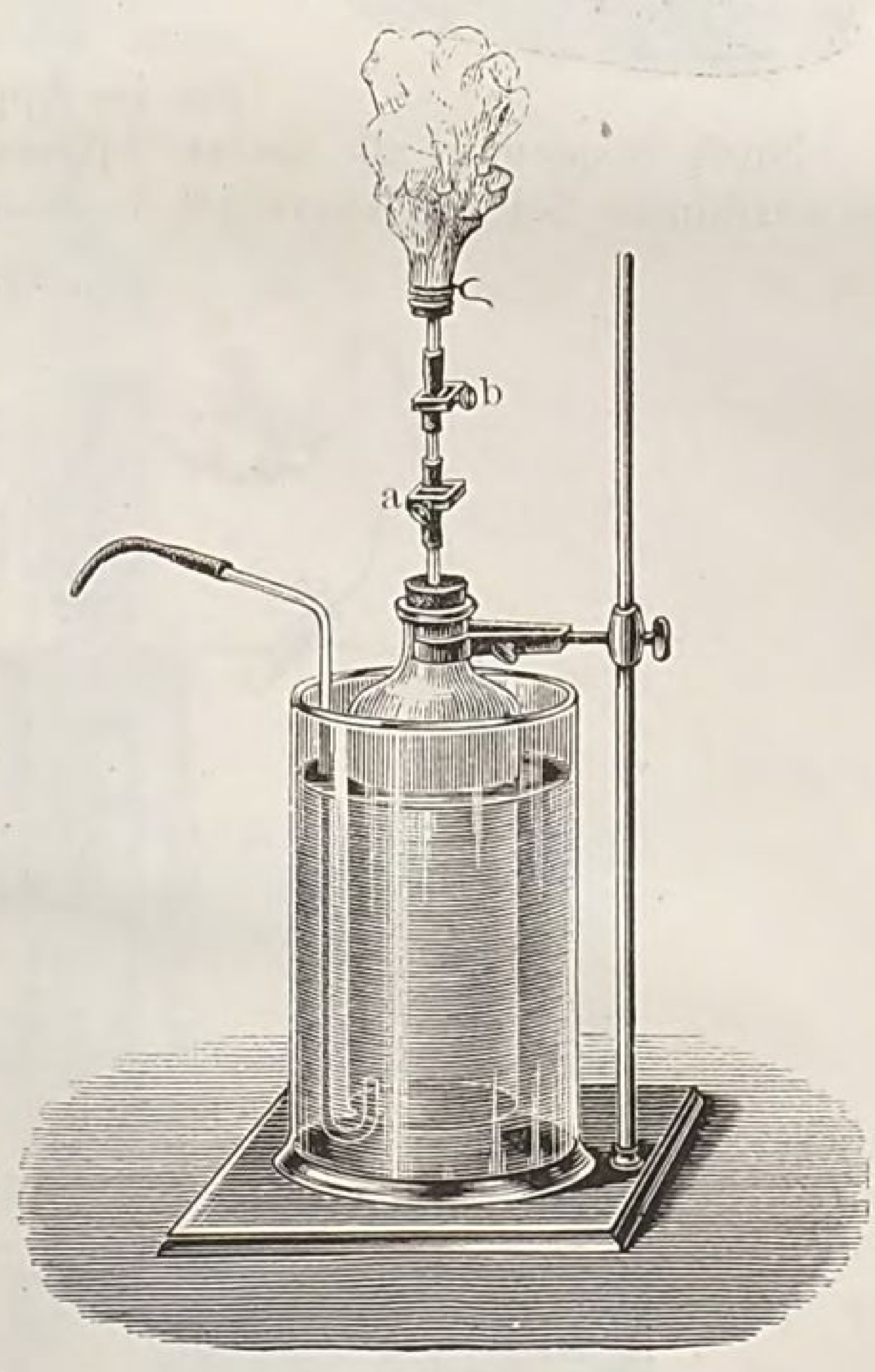


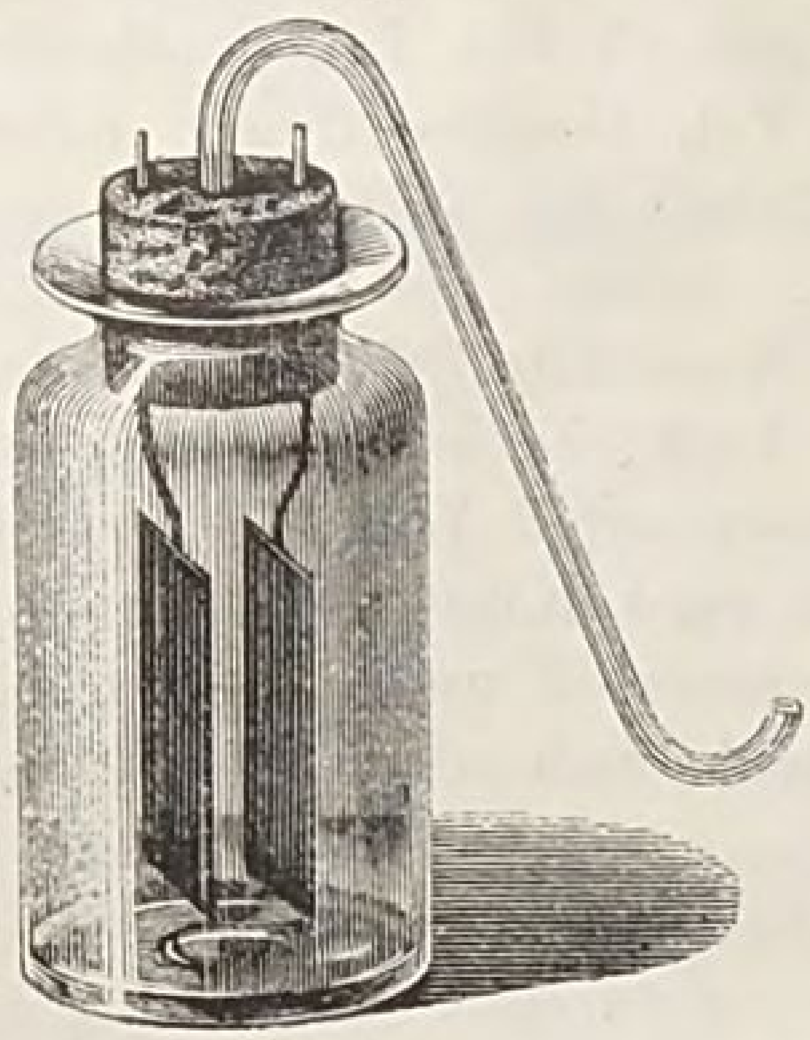
Fig. 72.



früher Fig. 69 abgebildeten Apparats, oder zweckmässiger des Apparats Fig. 72. Die tubulirte Glasglocke wird durch Saugen bei geöffnetem Hahn *a* mit Wasser gefüllt, dann der Hahn geschlossen und eine angefeuchtete durch Ausdrücken möglichst von Luft befreite Rinds- oder Schweinsblase, die mittelst eines Korkes mit einem kurzen Stück Glasrohr verbunden ist, aufgesetzt. Die Glocke wird zu $^1/_3$ mit Sauerstoff gefüllt und dann Wasserstoff bis zur vollständigen Füllung eingeleitet. Das Füllen der Blase geschieht wie früher angegeben. Zweckmässig kann man das Knallgas auch auf elektrolytischem Wege erhalten. Ein weithalsiges sogenanntes Pulverglas Fig. 73 (a. f. S.) wird durch einen Kork, der einerseits

eine zweimal gebogene Glasröhre, anderseits zwei an Platindrähten befestigte Platinbleche enthält, verschlossen. Das Gefäss wird mit verdünnter

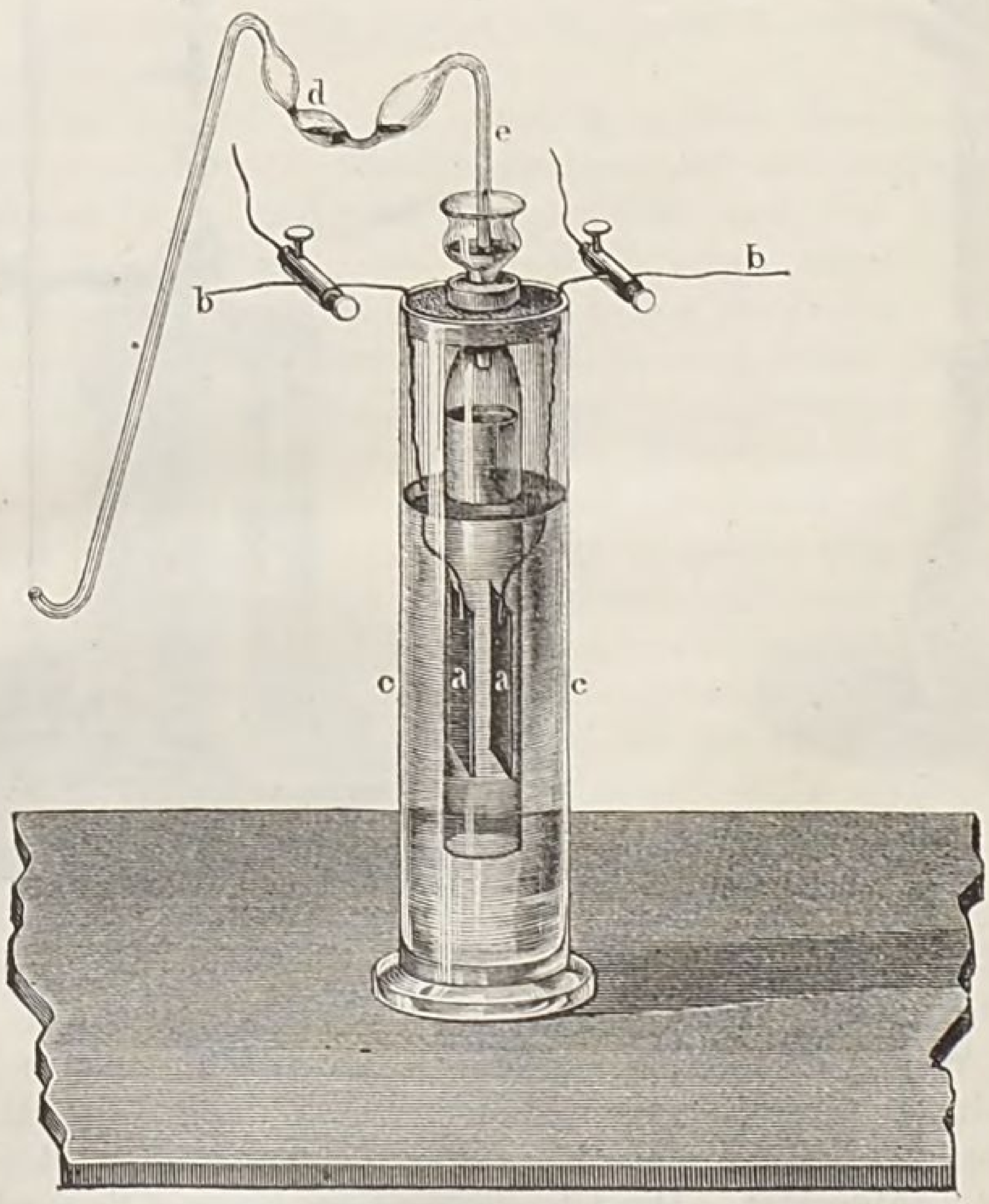
Fig. 73.



Schwefelsäure (1 : 12) fast vollständig gefüllt und die äusseren Enden der Drähte mit einer nicht zu schwachen galvanischen Batterie verbunden. Natürlich muss man das zuerst entwickelte Gas entweichen lassen, da dies noch mit atmosphärischer Luft gemischt ist. Man hat dafür zu sorgen, dass jede zufällige Annäherung einer Flamme (oder eines Platinschwammes) vermieden wird, da sonst gefährliche Explosionen entstehen können. Auch dürfen sich niemals die Platindrähte innerhalb des Apparats bei Ausführung des Versuchs berühren, da diese sich sonst so stark erhitzen können, dass die Explosion des im Apparate enthaltenen Gases erfolgt.

Noch bequemer als dieser Apparat ist der Fig. 74 abgebildete [1]). Die verdünnte Schwefelsäure ist in dem engeren cylinderförmigen Gefäss

Fig. 74.



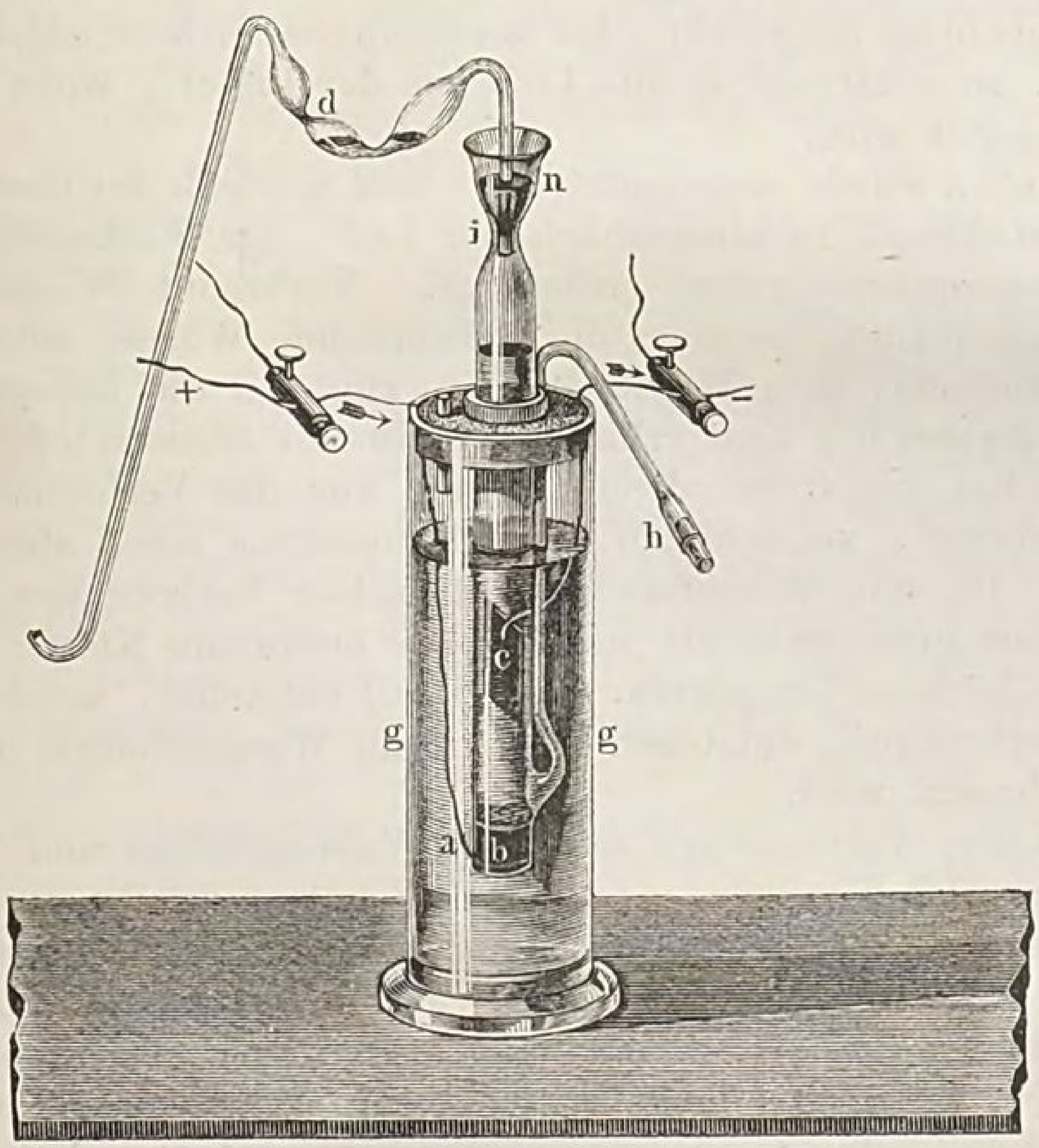
enthalten, in welchem sich auch die aus Platinplatten bestehenden Elek-

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden, 68.

troden befinden. Der weitere Cylinder ist mit Alkohol gefüllt, um eine zu grosse Erhitzung der Zersetzungsflüssigkeit und der Poldrähte zu verhindern [1]). Das Ableitungsrohr *e* ist eingeschliffen und durch Eingiessen von etwas Schwefelsäure in das obere trichterförmige Gefäss eine vollkommene Dichtung hergestellt. Das Gefäss *d* enthält etwas Schwefelsäure zum Waschen und Trocknen des sich entwickelnden Gases.

Ein ähnlicher Apparat lässt sich auch zur Darstellung von chemisch reinem Wasserstoff benutzen. Der positive Pol *b* (Fig. 75) besteht aus amalgamirtem in Quecksilber schwimmendem Zinkdraht, der negative Pol

Fig. 75.



wie vorhin aus Platinblech. Leitet man nun den Strom von zwei bis drei Kohlen-Zinkelementen in der mit Pfeilen angedeuteten Richtung durch den Apparat, so wird der Sauerstoff von dem Zink unter Bildung von Zinksulfat absorbirt:

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O,$$

während vollständig reiner geruchloser Wasserstoff, der bei *d* mit concentrirter Schwefelsäure gewaschen werden kann, entweicht. Besonders zu gasanalytischen Zwecken ist dieser Apparat sehr zu empfehlen. Das Zinkamalgam bedeckt sich sehr bald mit einer concentrirten Lösung von Zinksulfat, es muss daher der Apparat nach jedesmaligem Gebrauch entleert und mit neuer Flüssigkeit gefüllt werden. Man öffnet dazu das

[1]) Nach Boehm (Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 551 [Corresp.]) erhält man ganz reines Knallgas nur, wenn man den elektrolytischen Apparat in kochend heisses Wasser stellt.

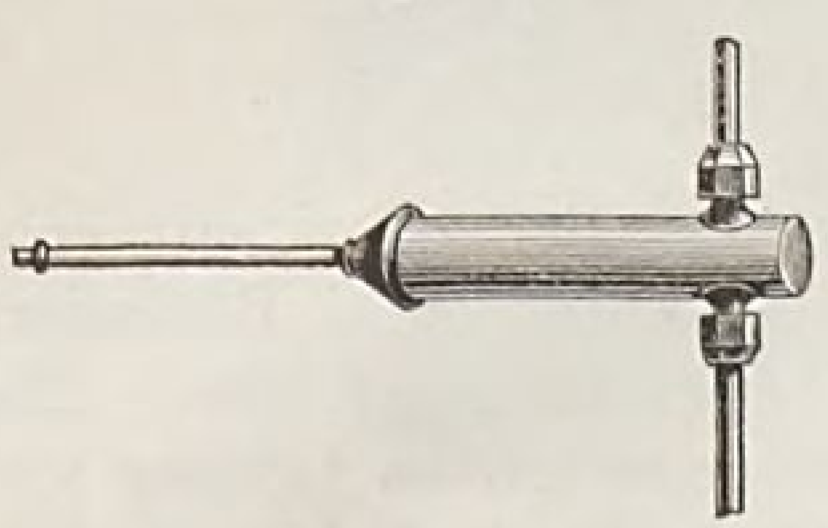
Rohr *h* und giesst, nachdem man das in den Hals *i* eingeschliffene Ableitungsrohr entfernt, durch *n* neue Flüssigkeit ein, welche die aufgebrauchte verdrängt.

Um die Heftigkeit der Explosion beim Anzünden des Knallgases zu zeigen, verfährt man, wie dies bei dem Gemisch von Luft und Wasserstoff angegeben ist. Bei der Explosion von Seifenblasen hüte man sich, die Blasen in zu grosser Menge entstehen zu lassen, der Knall könnte für die Gehörnerven nachtheilig werden. Die elektrische Pistole darf bei Anwendung von Knallgas nicht zu gross sein und muss aus starkem Blech gefertigt werden. Man hält sie senkrecht, mit der Mündung nach unten, und lässt das Gas aus der Blase durch eine Glasröhre eintreten, die in die Pistole bis oben hin reicht. Da das Knallgas leichter ist als atmosphärische Luft, so verdrängt es die Luft aus der Pistole, wenn es auf diese Weise eingeleitet wird.

Schon oben wurde angedeutet, dass und weshalb bei dem Verbrennen des Wasserstoffgases in atmosphärischer Luft, das Stickstoffgas der Luft die Verbrennungstemperatur erniedrige. Verbrennt Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft, so muss die freiwerdende Wärme neben dem Verbrennungsproducte, dem Wasserdampfe, zugleich die bedeutende Menge des Stickstoffgases der Luft erhitzen; verbrennt Wasserstoffgas in Sauerstoffgas, so hat die freiwerdende Wärme nur das Verbrennungsproduct, den Wasserdampf, zu erhitzen, die Temperatur muss also bei weitem höher sein. Da nun Wasserstoffgas bei seiner Verbrennung die grösste Menge Wärme gibt, mehr als jeder andere brennbare Körper (Seite 105), so muss die höchste Temperatur (vgl. S. 50) entstehen, welche überhaupt bei einer Verbrennung entstehen kann, wenn Wasserstoffgas durch Sauerstoffgas verbrannt wird.

Wollte man das Gemenge aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas, also das Knallgas, aus einem Behälter durch eine Röhre ausströmen lassen und an deren Mündung anzünden, so würde sich, nach Früherem, die Verbrennung in den Behälter fortpflanzen, dieser würde unter furchtbarer Explosion zerschmettert werden. Nur wenn die Röhre von Metall, sehr eng und lang ist, verhindert die wärmeentziehende Wirkung des Metalls das Fortschreiten der Verbrennung in dem Behälter, aber gefährlich bleibt der Versuch immerhin. Gefahrlos erhält man eine Knallgasflamme auf die Weise, dass man die beiden Gase erst unmittelbar vor der engen Röhre, aus welcher das Gemenge ausströmen soll, in einem kleinen Raume sich vermischen lässt, wo hinreichende Ableitung der Wärme stattfindet. Die Fig. 76 abgebildete Vorrichtung kann dazu dienen. Von den beiden seitlichen Röhren führt die eine Wasserstoffgas, die andere Sauerstoffgas der weiteren Röhre zu; diese ist vorn durch eine dicke Verschraubung geschlossen, in deren Mitte sich die Oeffnung zur Aufnahme der engen eingeschliffenen Ausströmröhre befindet, welche letztere ein Köpfchen (Löthrohrköpfchen) von Platin hat. Beim Anzünden der gemengten Gase würde eine Explosion in der weiteren Röhre erfolgen können; um diese zu verhüten, befinden sich darin dicht übereinander liegende

Fig. 76.

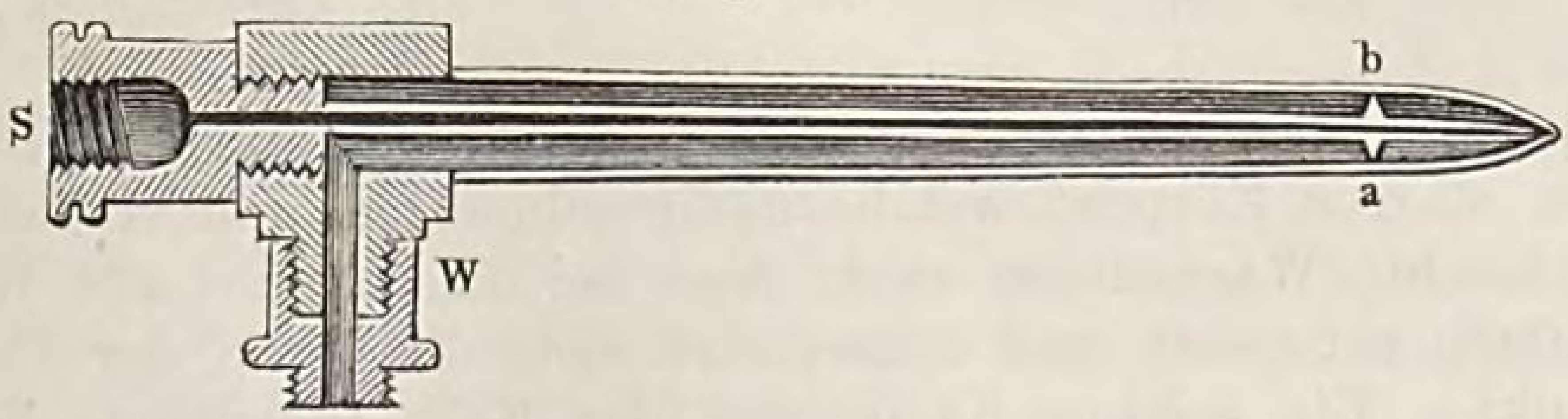


Scheiben von Metallgewebe, oder ist dieselbe dicht mit feinen Drähten von der Länge der Röhre gefüllt, deren wärmeentziehende Wirkung das Eindringen der Flamme unmöglich macht. Wenn diese Röhre eng durchbohrt ist (etwa 2 mm weit), die Dicke derselben also nur von der Dicke des Metalls herrührt, und wenn die noch engere Ausströmröhre mehrere Zoll lang ist, so hat man ebenfalls eine Explosion nicht zu fürchten. Wir werden unten einen derartigen Apparat kennen lernen.

Bei dem Gebrauche des Apparats, der ein Knallgasgebläse oder Hydroxygengasgebläse genannt wird, öffnet man zuerst den Hahn des Behälters für Wasserstoffgas, dann, nachdem das ausströmende Gas angezündet ist, nach und nach den Hahn des Behälters für Sauerstoffgas. Die anfangs grosse Wasserstoffgasflamme zieht sich sehr zusammen, sobald das Sauerstoffgas eintritt, weil nun das Wasserstoffgas den Sauerstoff nicht in der Luft zu suchen braucht. Man stellt den Hahn für das Sauerstoffgas so, dass von dem Gase nicht mehr zuströmt, als eben erforderlich ist, um die Wasserstoffgasflamme möglichst klein zu machen, und bis die gelbliche Färbung der Flamme verschwindet.

Da die Röhre, aus welcher die gemischten Gase, das Knallgas, ausströmt, um entzündet zu werden, durchaus sehr enge sein muss, weil sich sonst die Entzündung jedenfalls in die Röhre fortpflanzt, so kann man mit dem beschriebenen, oder einem ähnlichen Knallgasgebläse, nur eine sehr kleine Knallgasflamme erlangen. Eine Flamme von beliebiger Grösse lässt sich dadurch erhalten, dass man in einen Strom Wasserstoffgas, nachdem derselbe entzündet ist, einen Strom Sauerstoffgas leitet, wie es zuerst von Maugham empfohlen wurde, und da diese Art und Weise, das Wasserstoffgas zu verbrennen, bequem und ganz gefahrlos ist, so wendet man Knallgasgebläse dieser Art häufiger an, als die ersteren. Sehr zweckmässig ist hier das Ansatzrohr von Maugham, bei welchem sich die Röhre für das Sauerstoffgas innerhalb der Röhre für das Wasserstoffgas befindet, so dass das Sauerstoffgas gleichsam in die Mitte der Wasserstoffgasflamme tritt. Fig. 77 zeigt dies Rohr im Durchschnitt. Die innere

Fig. 77.



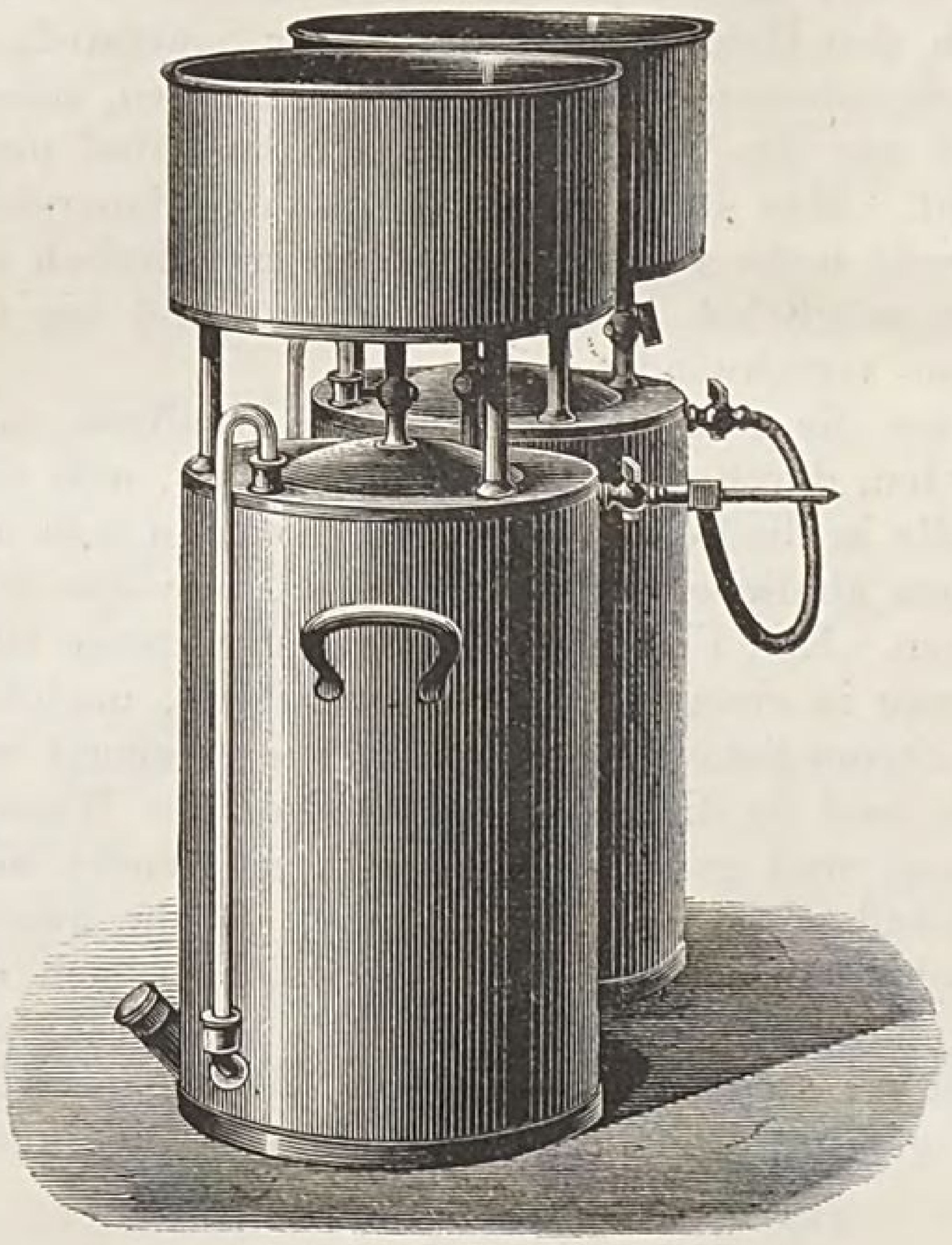
engere Röhre wird, wie aus der Abbildung ersichtlich, in die weitere Röhre geschraubt, in welche letztere seitlich ein Canal mündet. Die an der inneren Röhre bei *a* befindlichen Erhöhungen dienen dazu, diese Röhre genau in der Axe der äusseren Röhre zu halten.

Man schraubt das Ansatzrohr bei *S* an den mit Sauerstoff gefüllten Behälter, und setzt *W* durch eine Kautschukröhre mit dem Behälter in Verbindung, welcher das Wasserstoffgas enthält, wie es Fig. 78 (a. f. S.) veranschaulicht. Wiederum lässt man zuerst Wasserstoffgas ausströmen, dann, nachdem dies angezündet worden, Sauerstoffgas in passender Menge in die Flamme treten. Es wird dabei natürlich vorausgesetzt, dass die Sauerstoffgasröhre

hinreichend Gas zu liefern vermag; ist dies nicht der Fall, so muss man den Zutritt des Wasserstoffgases mässigen. Man hört es übrigens, wenn beide Gase nicht in dem richtigen Verhältnisse ausströmen; die Flamme bläst, raucht, bei Ueberschuss an Wasserstoffgas, sie pfeift bei Ueberschuss an Sauerstoffgas; bei dem richtigen Verhältnisse der Gase brennt die Flamme ohne Geräusch (Deville).

In der kleinen Knallgasflamme schmelzen die schwierigst schmelzbaren (strengstflüssigen) Substanzen, wie Platin, Kieselsäure, Thonerde.

Fig. 78.



An einem nicht zu starken Platindrahte, dessen Spitze in die Flamme gehalten wird, bildet sich eine Kugel von geschmolzenem Platin, die abfällt, wenn sie eine gewisse Grösse erreicht hat. Das geschmolzene Platin kommt selbst ins Kochen, wie das Funkensprühen zeigt. Stahl (Uhrfeder) schmilzt und verbrennt mit dem lebhaftesten Funkensprühen.

Ungeachtet der so hohen Temperatur kann die Knallgasflamme doch nur sehr schwach leuchten, weil darin kein starrer Körper vorhanden ist. Bringt man in dieselbe einen starren Körper, so leuchtet dieser sehr stark, weil bei starren Körpern das Licht, welches sie ausstrahlen, um so intensiver ist, je höher die Temperatur, auf welche sie erhitzt sind. Das stärkste Licht geben diejenigen starren Körper, welche nicht schmelzen und verdampfen und welche schlechte Wärmeleiter sind, denn bei diesen wird alle Wärme nur zum Erhitzen verwandt und concentrirt sich die Hitze der Flamme auf einen Punkt. Ein solcher Körper ist der Kalk (gebrannte Kreide); er schmilzt nicht in der Knallgasflamme und leitet wegen seiner Porosität die Wärme nur unbedeutend ab; er leuchtet, wenn man ihn in die Flamme hält, wo deren Hitze am stärksten, mit blendend weissem Lichte, dessen Glanz von dem Auge kaum zu ertragen ist. Statt der Kalkspitzen werden jetzt auch mit grossem Vortheil die haltbareren Zirconkegel [1]) angewandt.

Das intensive Licht pflegt Hydroxygenlicht, Kalklicht, auch Drummond's Licht genannt zu werden, weil es zuerst von Drummond benutzt wurde, nämlich als Signallicht. Bei einem Versuche, wo es sich in dem

[1]) Zur Darstellung derselben wird gebrannte Zirconerde mit borsäurehaltigem Wasser angeknetet und bei Rothgluth in eisernen Formen gebrannt.

Brennpunkte eines parabolischen Hohlspiegels befand, war es in einer Entfernung von 15 Meilen (englische, also etwa 3 deutsche) sichtbar. Bekannt ist seine Verwendung zum Beleuchten der Objecte in dem nach ihm benannten Hydroxygengas-Mikroskope und der Bilder in den Apparaten zu den Nebelbildern *(Dissolving views)* [1]). Jenes wie diese sind eine sehr vollkommene Laterna magica. Fig. 79 zeigt eine Vorrichtung, das Licht für diese Zwecke hervorzubringen. *a* und *b* sind die Röhren, welche das Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in den senkrechten Hahn *c* leiten,

Fig. 79.

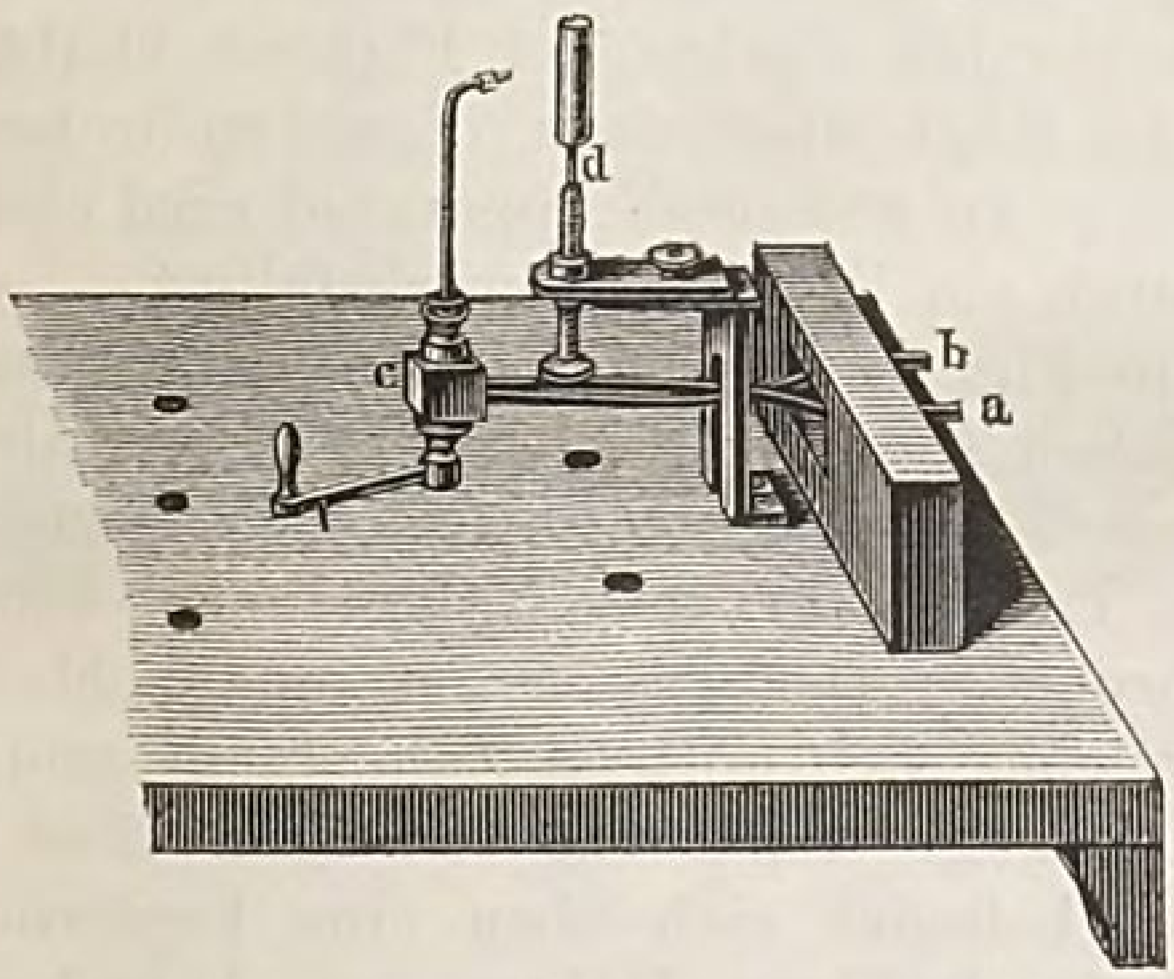
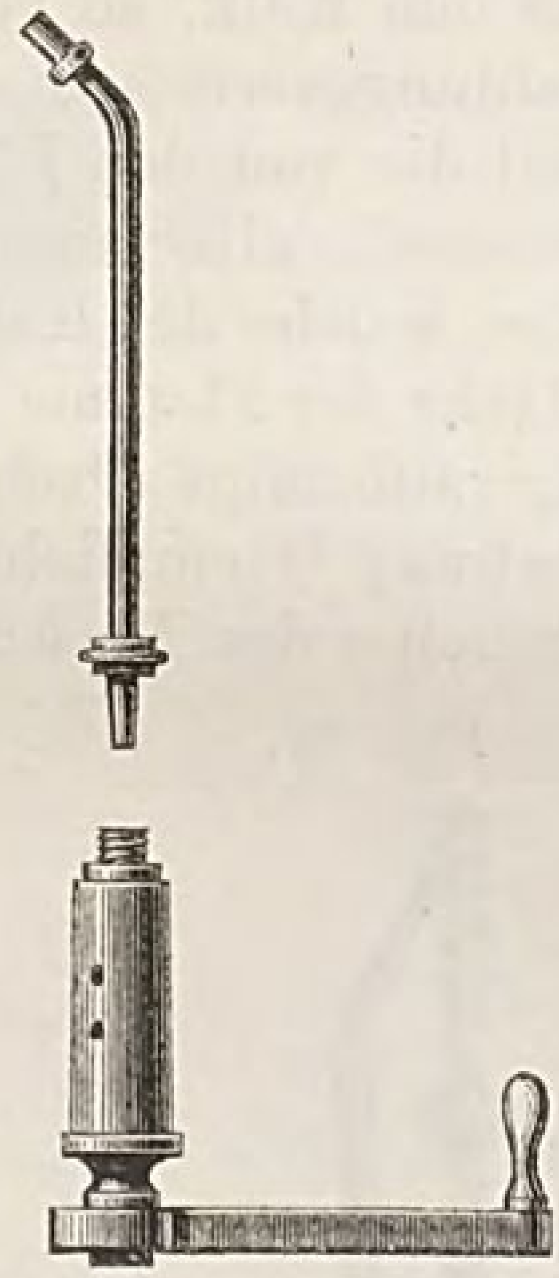


Fig. 80.



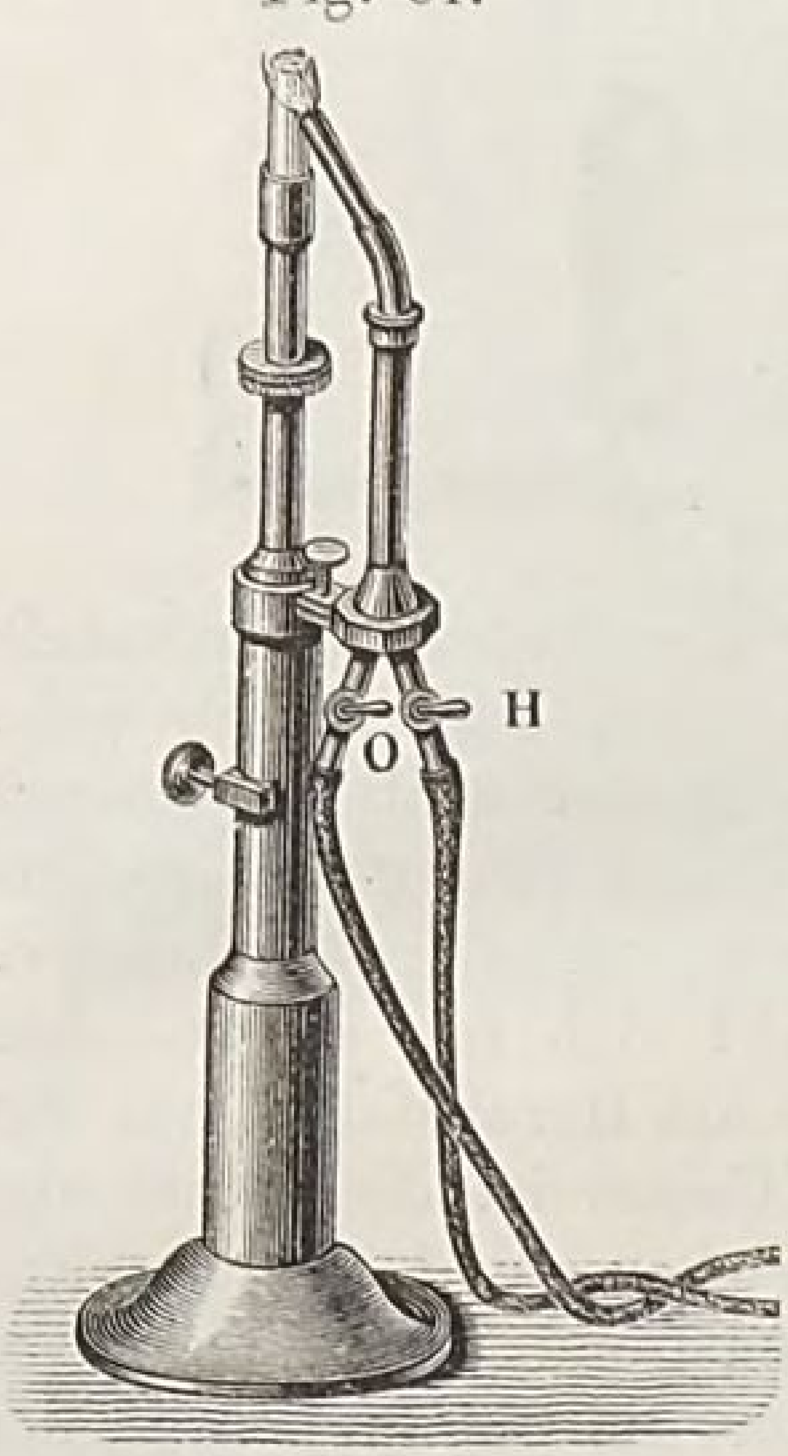
dessen Conus nebst der Ausströmröhre in Fig. 80 vergrössert dargestellt sind. Der Conus ist senkrecht bis zur erforderlichen Tiefe 2 Millimeter weit ausgebohrt und hat seitlich zwei, etwa 1 Millimeter weite Bohrlöcher, welche in die senkrechte Ausbohrung führen und denen zwei nicht grössere Oeffnungen in der Hülse des Hahns entsprechen; in diese Oeffnungen münden die beiden Zuleitungsröhren. Es versteht sich von selbst, dass der Conus oben durch eine ringförmige Schraube am Herausfallen aus der Hülse verhindert wird. In die Ausbohrung des Conus ist die lange und enge, oben gebogene Röhre eingeschliffen, auf welcher eine Löthrohrspitze von Platin steckt. Mittelst des Hebels unten am Conus kann dieser so gedreht werden, dass seine seitlichen Bohrlöcher die Oeffnungen in der Hülse decken; diese Stellung wird durch einen Stift auf dem Brette markirt. Die beiden Gase gelangen also aus den Zuleitungsröhren durch die Oeffnungen der Hülse des Hahns und die entsprechenden des Conus

[1]) Das Verschwimmenlassen der Bilder erfordert zwei Apparate. Während der eine Apparat ein Bild zeigt, ist die Linsenöffnung des anderen Apparats mit einem Schirme bedeckt; soll ein neues Bild an die Stelle treten, so zieht sich, durch einen einfachen Mechanismus, dieser Schirm in dem Maasse von der Oeffnung weg, als sich der Oeffnung des anderen Apparats ein gleicher Schirm vorschiebt. In der Royal Polytechnic Institution in London ist die Fläche, auf welcher die Bilder erscheinen, 29 Fuss lang, 27 Fuss hoch; die Apparate befinden sich hinter den Zuschauern über denselben; die äusserst sauber auf Glas gemalten Bilder sind $6\frac{1}{2}$ Zoll hoch; die Linsen des Apparats haben 10 und 6 Zoll Durchmesser.

in dessen Ausbohrung, vermischen sich hier und strömen gemengt aus der Löthrohrspitze aus. Man lässt zuerst Wasserstoffgas allein ausströmen, zündet es an und regulirt dann den Zutritt von Sauerstoffgas so, dass die Knallgasflamme entsteht. Der Stift *d*, Fig. 79, unten mit Schraubenwindungen versehen, trägt einen Cylinder von Kalk, den man durch Brennen eines Cylinders von Kreide erhält oder einen solchen von Zirconerde. Die Schraube an den beiden übereinander gleitenden horizontalen Platten, von denen die untere einen Schlitz hat, gestattet, den Cylinder in die heisseste Stelle der Flamme vorzuschieben. Wirkt die Flamme einige Zeit auf den Kalk, so vermindert sich die Intensität des Lichtes, weil das Ausstrahlungsvermögen des Kalks in Folge der Sinterung sich vermindert und weil die von der Flamme getroffene Stelle sich vertieft (sie erscheint ausgefressen), also nicht im heissesten Punkte der Flamme bleibt. Die Schraube, welche den Kalkcylinder trägt, dient dazu, diesen zu drehen, eine neue Fläche der Flamme zu bieten. An grösseren Apparaten wird eine langsame spiralförmige Drehung durch ein Uhrwerk bewerkstelligt.

Debray [1]) empfiehlt den in Fig. 81 abgebildeten Apparat, der nach dem Principe des Maugham'schen Ansatzrohres construirt ist, also eine grosse Flamme ermöglicht. Er besteht aus dem Träger für den Kalkcylinder und dem Löthrohre. Der Träger ist eine hohle Säule, in welcher sich mittelst Zahnstange und Trieb eine Stange senkrecht bewegen lässt. An dieser befindet sich oben eine kupferne, mit Reibung drehbare Hülse, zur Aufnahme des Kalkcylinders. Das Löthrohr ist aus zwei concentrischen Röhren gebildet, die, ehe sie sich vereinigen, mit Hähnen versehen sind, und auf welche, mit Reibung, ein Ausströmrohr passt, das ebenfalls aus zwei concentrischen Röhren besteht. Dies Ausströmrohr lässt sich tiefer oder weniger tief in das Löthrohr hineinschieben und so die Höhe der Ausströmöffnung reguliren. Das Löthrohr ist so mit dem Träger verbunden, dass es mittelst der vorhandenen Schraube in horizontaler Richtung verschoben, dem Kalkcylinder genähert und von demselben entfernt werden kann. Man öffnet den Hahn *H*, welcher Wasserstoffgas zulässt, dann, soweit es erforderlich, den Hahn *O*, um Sauerstoffgas in die Flamme treten zu lassen. Der Punkt, wo die Flamme den Kalkcylinder berührt, soll 15 bis 20 mm unter dem oberen Ende desselben liegen.

Fig. 81.



Nach demselben Principe ist der Apparat construirt, welchen Gorup-Besanez empfiehlt. Fig. 82 zeigt denselben.

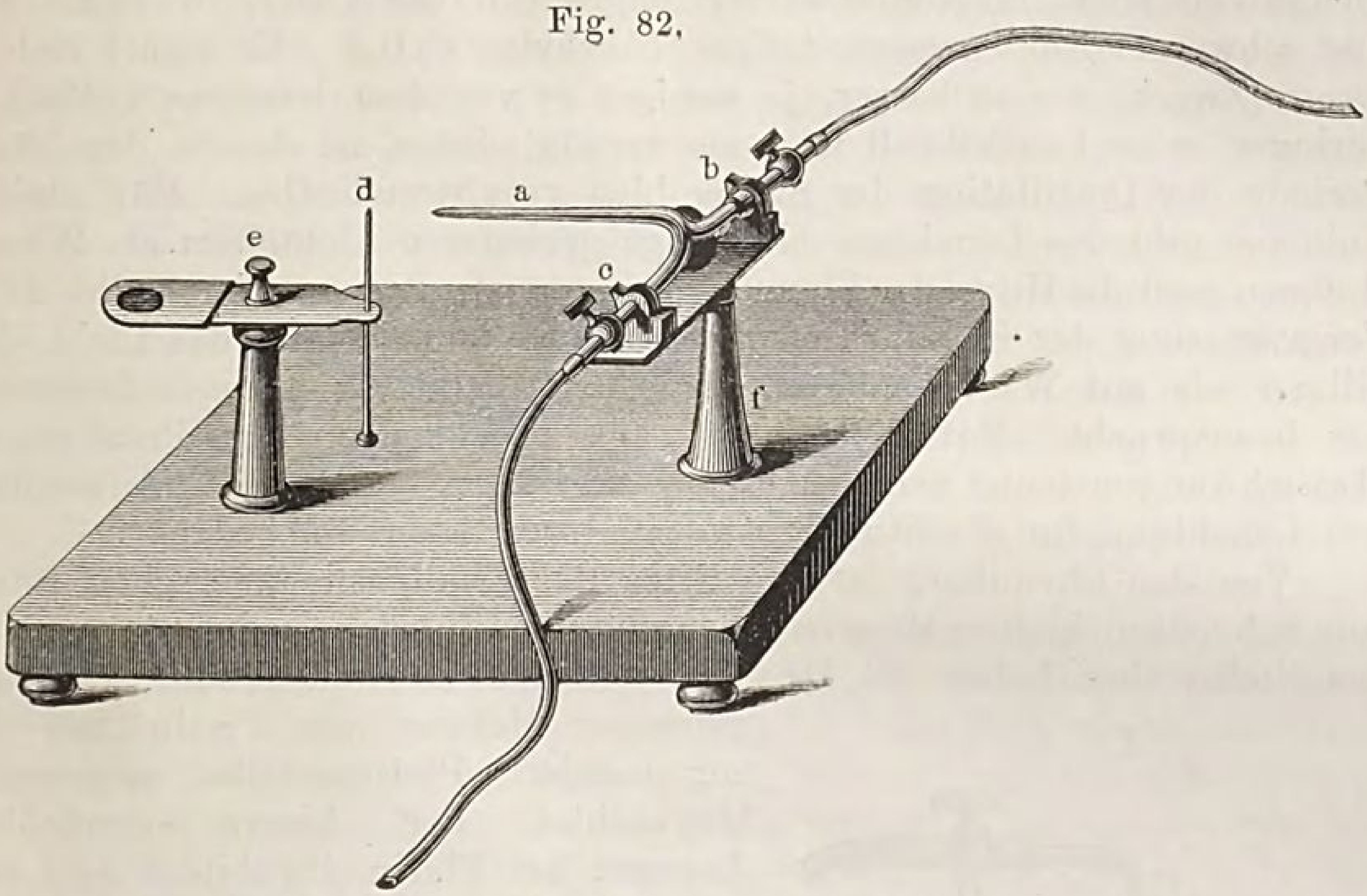
Durch *b* gelangt Sauerstoffgas, durch *c* Wasserstoffgas in die Löthrohrspitze *a*, in der die beiden Gase bis zur Mündung getrennt strömen und sich hier erst mischen. *d* ist der Träger für den Kalkcylinder, der drehbar und durch *e* auch horizontal verschiebbar ist. Da die Röhren *c*

[1]) Dingl. Polyt. J. 166, 344.

und *b* mit Reibung durch ihre Träger am Stative *f* hindurchgehen, so lässt sich der Löthrohrspitze jede beliebige Neigung und Stellung geben.

Für Versuche in den Vorträgen und im Laboratorium können die beiden Gase aus den bekannten Gasbehältern zugeleitet werden, soll das

Fig. 82.



Licht aber längere Zeit dienen, so müssen grössere Behälter für die Gase vorhanden sein (Seite 8). Für manche Zwecke wendet man zweckmässig Gassäcke an, welche, entleert, leicht zu transportiren sind und welche den Vortheil bieten, dass man aus ihnen, indem man sie belastet, das Gas unter stärkerem Drucke ausströmen lassen kann, wodurch die Intensität des Lichtes gesteigert wird. Hat der Seite 101, Fig. 56 abgebildete Gasentwickelungsapparat eine hinreichende Grösse, fassen die Flaschen etwa 5 bis 6 Liter, so liefert derselbe einen so kräftigen Strom Wasserstoffgas, dass man das Gas aus dem Apparate unmittelbar dem Knallgasgebläse zuführen kann, es ist dann also nur für Sauerstoffgas ein Reservoir nöthig (Debray) [1]).

In England werden die Gase in eiserne Cylinder comprimirt unter einem Druck von 10 bis 12 Atmosphären. Die Cylinder selbst sind auf 80 Atmosphären geprüft, und ermöglichen durch eine Schraube das Ausströmen auch nur geringer Mengen Gas. Zwei Cylinder mit Wasserstoffgas und ein Cylinder mit Sauerstoffgas reichen zu einer mässig grossen

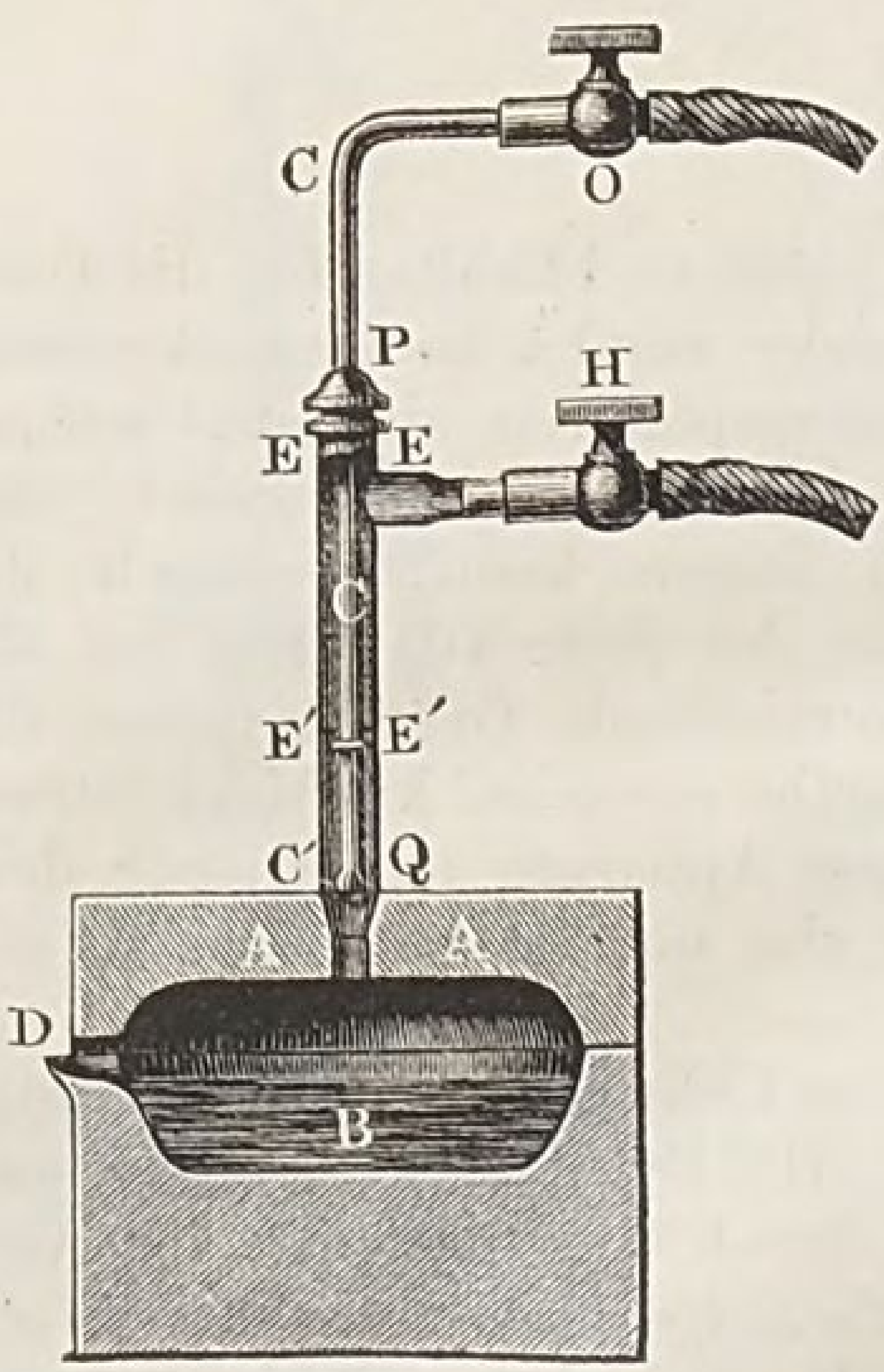
[1]) Das Sauerstoffgas entwickelt Debray zur Füllung eines Gassacks von 50 bis 60 Liter Capacität für unseren Zweck durch Erhitzen eines Gemisches aus 200 g chlorsaurem Kalium und 200 bis 300 g geglühtem Braunstein in kleinen Körnern. Zum Erhitzen dient eine Glasretorte, welche ½ Liter fasst. Der Hals der Retorte wird durch eine weite Kautschukröhre und eine weite Glasröhre mit einer Waschflasche verbunden, die schwache Alkalilösung enthält; aus der zweiten Tubulatur dieser Flasche geht dann das Gas in den leeren Sack. Der Hahn und die Leitungsröhre müssen auch hier weit sein (Seite 39). 50 Liter Sauerstoffgas so bereitet kosten etwa einen Franken (80 Pfennig). Bei Verbrauch sehr grosser Quantitäten von Sauerstoff stellt man denselben nach dem Verfahren von Tessé du Motay dar (S. 43).

Flamme für 9 Stunden aus. Diese Cylinder sind etwa 1 m lang und haben 1 dcm im Durchmesser [1]).

Anstatt des Wasserstoffgases kann auch Leuchtgas dienen. Das Leuchtgas, wie es aus Steinkohle erhalten wird, ist wesentlich ein Gemenge von leichtem Kohlenwasserstoffgas (Methan CH_4), Wasserstoffgas und schwerem Kohlenwasserstoffgas (Aethylen C_2H_4). Es eignet sich für unsere Zwecke um so besser, je weniger es von dem letzteren enthält, je geringer seine Leuchtkraft ist; am vorzüglichsten ist das in der letzten Periode der Destillation der Steinkohlen resultirende Gas. Für gleiches Volumen gibt das Leuchtgas allerdings geringeren Lichteffect als Wasserstoffgas, weil die Hitze der Flamme geringer ist, aber man kann dies durch Vergrösserung der Flamme ausgleichen und dann kommt das Licht doch billiger als mit Wasserstoffgas, ungeachtet letzteres weniger Sauerstoffgas beansprucht. Natürlich muss der Apparat nach dem Principe von Maugham construirt sein. Debray sagt, dass man bei der Anwendung von Leuchtgas, für die Stunde etwa 40 Liter Sauerstoff bedarf.

Von den Chemikern ist die Hitze der Knallgasflamme schon immer zum Schmelzen kleiner Mengen strengflüssiger Substanzen benutzt worden, neuerlichst aber haben sie Deville und Debray auch zum Schmelzen grösserer Mengen von Platin und der sogenannten Platinmetalle angewandt. Ungeachtet der hierzu empfohlene Apparat bei Platin abgebildet ist, mag er auch hier eine Stelle finden, da er jedenfalls allgemeinerer Verwendung fähig ist. Fig. 83 zeigt denselben. Man erkennt in ihm das Princip des Rohres von Maugham. Der Schmelzraum (Ofen) aus Kalk besteht aus zwei Theilen, nämlich aus dem in einem Stücke Kalk ausgehöhlten Bette *B* und dem darauf gelegten Gewölbe *AA*, ebenfalls von Kalk. Bei *D* ist mittelst einer Raspel ein Ausguss gemacht. Das Gebläse besteht aus dem Rohre *EE*, *E'E'*, das oben von Kupfer, unten von Platin ist, hier conisch zuläuft und bei *Q* durch eine entsprechende Oeffnung im Gewölbe des Ofens geht. In diesem Rohre befindet sich die engere kupferne Röhre *CC*, unten mit einem Knopfe von Platin, *C'*, versehen und durch die Druckschraube *P* höher oder tiefer stellbar. Dieser Röhre wird mittelst des Hahns *O* Sauerstoffgas zugeführt, während Wasserstoffgas durch den Hahn *H* in die äussere, weitere Röhre tritt. Stellt man die Hähne so, dass eine vollkommene Knallgasflamme erhalten wird, so ist begreiflich die Temperatur am höchsten, der Apparat dann aber nur zum Schmelzen von Metallen anwendbar, die sich bei der sehr hohen Temperatur nicht oxydiren; gibt man den

Fig. 83.



[1]) Bei Orchard in London (*Kensington high street*) kostet ein solcher Cylinder 1 Pfd. Sterl. 17 sh., die Füllung 3 sh.

Hähnen aber eine solche Stellung, dass ein Ueberschuss von Wasserstoffgas vorhanden ist, so wird der Apparat auch für andere Metalle anwendbar sein. Für nicht wenige Schmelzungen kann hier ebenfalls das Wasserstoffgas durch Leuchtgas ersetzt werden (s. bei Platin).

Auch die hohe Temperatur, welche beim Verbrennen des Wasserstoffgases in atmosphärischer Luft entsteht, die gewöhnliche Wasserstoffgasflamme, lässt sich zu Schmelzungen verwenden. Gore[1]) leitete das Wasserstoffgas aus einem Entwickelungsapparate, welcher das Gas so reichlich liefert, dass es unter einem hinreichenden Druck ausströmt (ungefähr 2 Fuss Wasserdruck) in eine acht Zoll lange, einen halben Zoll weite schmiedeeiserne Röhre (Gasröhre), die oben durch eine sehr dünne, mit sieben höchst feinen Löchern durchbohrte Eisenplatte geschlossen war, und erhielt so eine Flamme von 20 Zoll Höhe, in welcher starker Kupferdraht leicht schmolz und auch mässig starker Platindraht zum Schmelzen gebracht werden konnte. Er empfiehlt den Apparat zu Schmelzungen, wie sie bei Analysen vorkommen. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass das Gas auch aus einem Reservoir geliefert werden kann, wenn dieses hinreichend starken Druck zulässt.

In chemischen Laboratorien wird meistens zur Erzeugung höherer Temperaturen eine Leuchtgasflamme durch Luft angeblasen. Es dient dazu der Bunsen'sche Gebläsebrenner, Fig. 84. Derselbe besteht aus einem Rohre *a*, in welchem sich ein anderes Rohr concentrisch befindet. Durch das Rohr *b* tritt in den Innenraum ein Luftstrom ein, der durch einen mit dem Fuss angetretenen Blasebalg hervorgebracht wird, durch *c* in den concentrischen Ring das Leuchtgas. Vermittelst auf *a* gesetzter Spitzen lassen sich Flammen von beliebiger Grösse erhalten.

Fig. 84.

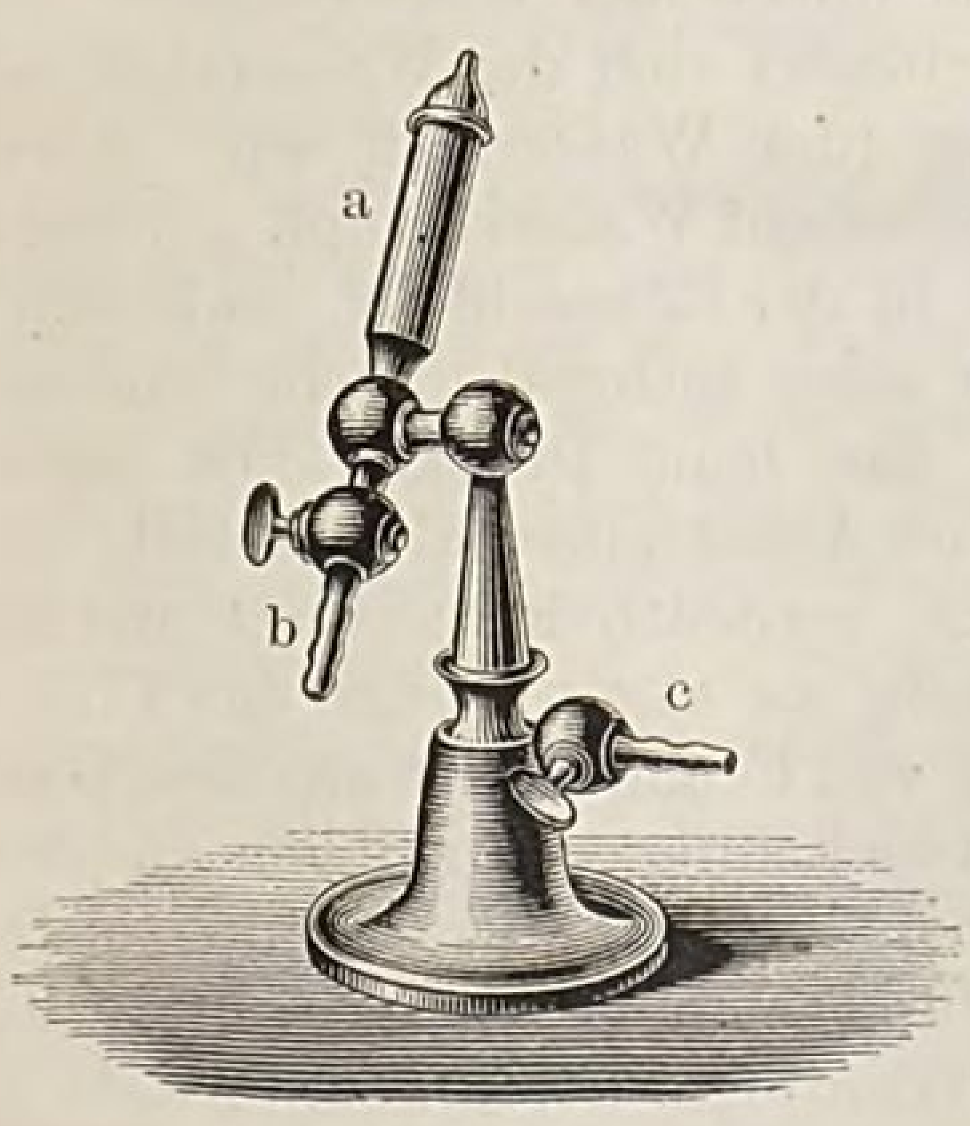
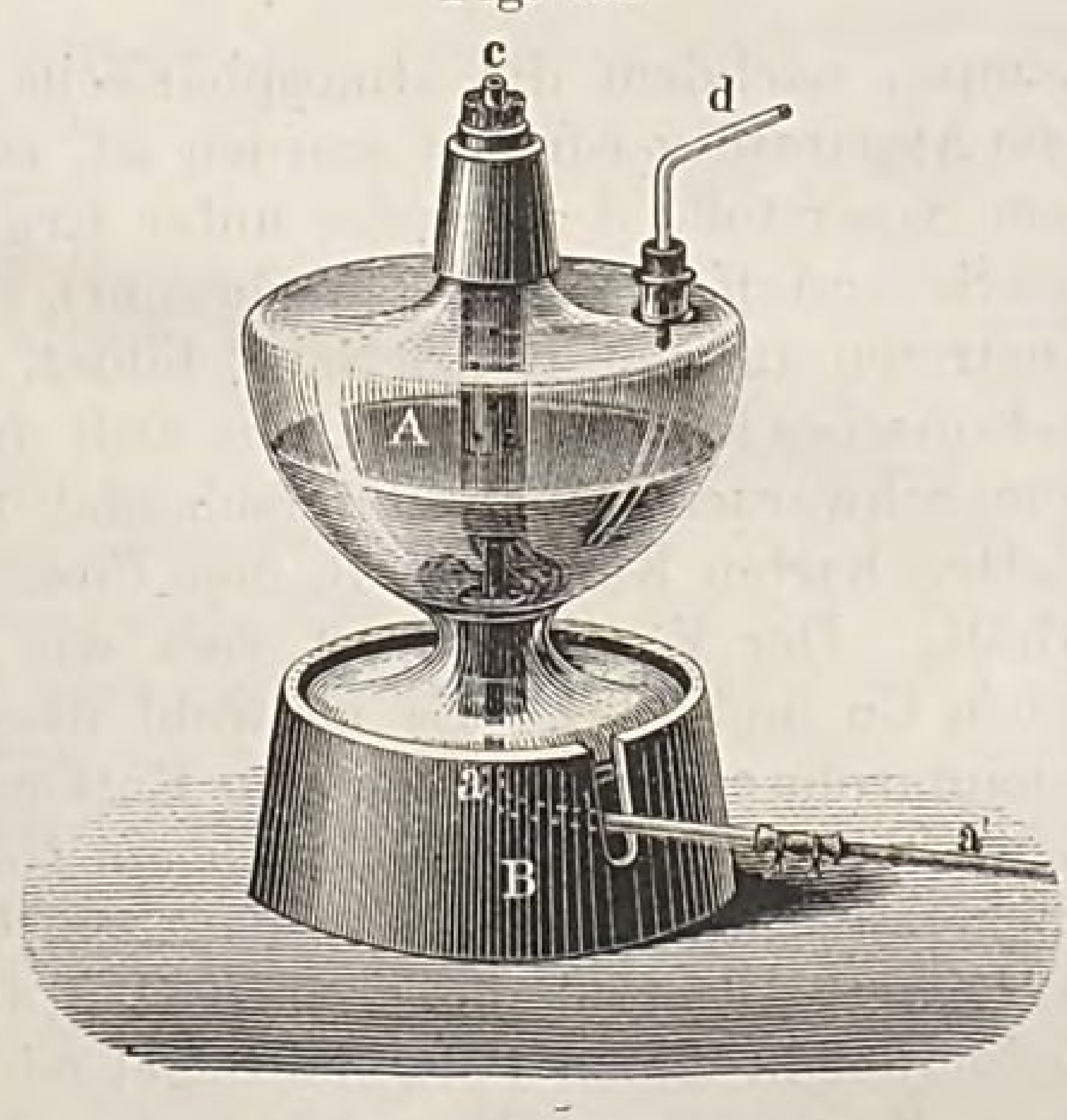


Fig. 85.



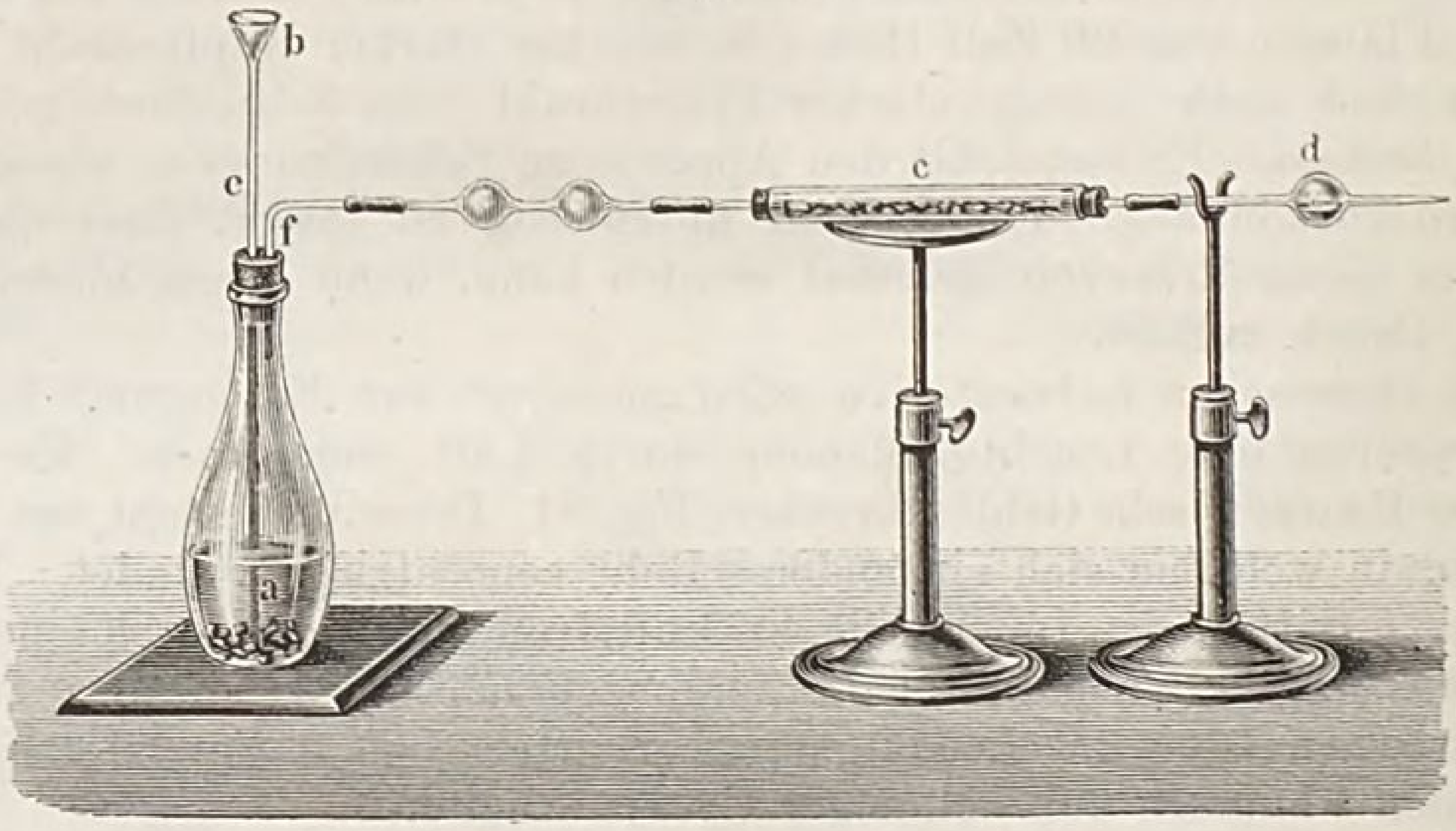
Auch die Mitscherlich'sche Lampe wird wohl in chemischen Laboratorien angewandt (Fig. 85). Dieselbe besteht aus einer gewöhnlichen Spirituslampe *A*, bei welcher in die Flamme durch die enge Messing- oder Glasröhre *a'ac* ein Sauerstoffgasstrom eintritt. Diese Röhre ist an ihrem

1) Dingl. Polyt. J. 140, 129.

oberen Ende *c* zur grösseren Feuerfestigkeit mit zusammengerolltem Platinblech umgeben. Der Tubulus der Lampe ist mit dem Rohr *d* versehen, damit die durch die Hitze sich ausdehnende Luft einen Ausweg findet.

Auf das kräftige Vereinigungsstreben zwischen Wasserstoff und Sauerstoff gründet sich die Anwendung des Wasserstoffgases zur Abscheidung mancher Metalle aus ihren Oxyden, oder, wie man sich ausdrückt, zur Reduction derselben. Ist z. B. in die Kugelröhre *d* des Fig. 86 abgebildeten Apparates zur Entwickelung von Wasserstoffgas Kupferoxyd (Cu O) gebracht und die Röhre mit der Chlorcalciumröhre *c* des Apparates verbunden worden, und erhitzt man das Oxyd in der Kugelröhre durch eine

Fig. 86.



Lampe, nachdem die atmosphärische Luft durch das Wasserstoffgas aus dem Apparate verdrängt worden ist, so verbindet sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoffe des Oxydes unter Erglühen (der Wasserstoff wird durch den Sauerstoff des Oxydes verbrannt), es entweicht Wasserdampf, der beim Austreten aus der Röhre Nebel bildet, und in der Röhre bleibt schliesslich metallisches Kupfer zurück, das sich durch seine rothgelbe Farbe sehr von dem schwarzen Oxyde unterscheidet und das beim Drücken mit einem glatten harten Körper (z. B. dem Pistill einer Achatreibschale) Metallglanz erhält. Der Vorgang lässt sich wie folgt verdeutlichen: Cu O und H_2 geben Cu und H_2O. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass das Chlorcalciumrohr *c* des Apparates zur Entfernung von Feuchtigkeit aus dem Gase dient (Seite 96), und dass auch ein Gasentwickelungsapparat von anderer Form anwendbar ist, oder dass ein Gasbehälter das Wasserstoffgas für den Zweck liefern kann. Nach H. Rose lässt sich für manche Fälle die Reduction in einem Porzellantiegel oder Platintiegel ausführen, anstatt in einer Kugelröhre. Man leitet das Wasserstoffgas mittelst einer Röhre durch eine Oeffnung im Deckel des Tiegels zu den darin erhitzten Oxyden.

Mag man den einen oder anderen Weg zur Reduction der Oxyde mittelst Wasserstoffgas einschlagen, immer muss das Gas trocken und frei sein von Arsenwasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas, weil diese Veranlassung geben zur Entstehung von Arsen-, Phosphor-, Kohlenstoff-Metallen, indem sich das Arsen, der Phosphor, der

Kohlenstoff dieser Gase mit dem reducirten Metalle verbinden; auch ein Gehalt an Schwefelwasserstoffgas ist bisweilen nachtheilig. Es müssen deshalb reine Materialien zur Entwickelung des Wasserstoffgases genommen werden, oder man muss das Gas, ehe es die Trockenröhre passirt, durch Reinigungsröhren gehen lassen (Seite 100). Manche Metalloxyde werden so leicht durch Wasserstoffgas reducirt, dass man sie gar nicht oder doch nur mässig zu erhitzen braucht, aber dann werden einige Metalle so locker, so porös erhalten, dass sie, an die Luft gebracht, zu Oxyd verglühen, sich von selbst entzünden.

Zur Abscheidung (Reduction) der Metalle in grösserem Maassstabe ist das Wasserstoffgas bislang noch nicht benutzt worden, aber dem Chemiker ist es ein äusserst werthvolles Reductionsmittel; die Metalle resultiren nämlich bei seiner Anwendung sehr rein, da sie sich mit Wasserstoff nicht direct verbinden. Deshalb gibt die Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoffgas auch einen vorzüglichen Weg ab, die quantitative Zusammensetzung der durch Wasserstoff reducirbaren Oxyde mit sehr grosser Genauigkeit zu ermitteln. Wenn man nämlich die Kugelröhre *d* des obigen Apparats zuerst leer, dann mit dem eingebrachten Oxyde wägt, so erfährt man begreiflich die Menge des eingebrachten Oxyds; wägt man nun nach beendeter Reduction die Röhre abermals, so zeigt der Gewichtsverlust, welchen sie erlitten hat, die Menge des Sauerstoffs in der angewandten Menge des Oxyds. Erdmann und Marchand fanden z. B. auf diese Weise, dass das Kupferoxyd aus 79·86 Kupfer und 20·14 Sauerstoff besteht. Aus diesen Zahlen lässt sich das Atomgewicht des Kupfers berechnen. Wir haben allen Grund anzunehmen, dass das Kupferoxyd auf 1 At. Sauerstoff 1 At. Kupfer enthalte; setzt man daher 1 At. Sauerstoff = 16, so wiegt 1 At. Kupfer 63·4, denn 20·14 : 79·86 = 16 : 63·4. So in allen Fällen, wo kein Zweifel darüber stattfindet, wie viel Atome Sauerstoff und Metall in einem Oxyde vorhanden sind.

Wie viele Oxyde, so werden auch viele Schwefelmetalle und Chlormetalle durch Wasserstoffgas zerlegt, indem die gasförmigen Verbindungen Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff entstehen. Erhitzt man z. B. Schwefelantimon in Wasserstoffgas, so erhält man metallisches Antimon und Schwefelwasserstoff; erhitzt man Eisenchlorür in Wasserstoffgas, so resultiren metallisches Eisen und Chlorwasserstoff. Aus der so gefundenen Zusammensetzung der Schwefelmetalle und Chlormetalle können dann begreiflich wiederum die Aequivalente oder Atomgewichte der Metalle berechnet werden, wenn man nicht ungewiss darüber ist, aus wie vielen Aequivalenten oder Atomen Metall und Schwefel oder Chlor die Verbindung besteht.

Diese reducirende Wirkung zeigt der freie Wasserstoff vorzugsweise bei höherer Temperatur. Bei gewöhnlicher ist er dagegen sehr indifferent. Nur die Oxyde oder Salze weniger Metalle werden durch Wasserstoff bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur reducirt. So scheidet Wasserstoff aus der Lösung der Chlorverbindungen von Platin, Palladium, Rhodium und Iridium beim Erwärmen im Wasserbade die Metalle vollständig ab. Aus einer Lösung von Silbernitrat [1]) wird langsam aus einer solchen von Silberacetat schneller metallisches Silber abgeschieden. Diese reducirende Wirkung des Wasserstoffs nimmt im Allgemeinen mit er-

[1]) Vgl. A. R. Leed's Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1456.

höhtem Druck zu. So wird schwefelsaures Silber und eine Lösung von Chlorsilber in Ammoniak nur bei erhöhtem Druck reducirt und aus Mercuronitrat oder Quecksilberchlorid erst bei einem Druck von mehr als 100 Atmosphären Metall ausgeschieden. — Am lebhaftesten wirkt Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck auf Palladiumoxydul ein. Dieses wird nach Wöhler [1]) ohne Hülfe von Wärme unter lebhafter Feuererscheinung zu Metall reducirt.

Während das freie Element Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur sich gegen die meisten Substanzen indifferent verhält, zeigt es dagegen eine grosse Energie der Wirkung im Entstehungszustande, oder im *status nascendi*, wie man sich auszudrücken pflegt, d. h. Wasserstoff wirkt dann sehr leicht auf viele Substanzen ein, wenn diese direct in eine Wasserstoffentwickelung hineingebracht werden. So wird z. B. Arsenigsäureanhydrid von freiem Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. Bringt man aber eine Lösung dieser Verbindung zu Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure, so wird sie sofort zu Arsenwasserstoff reducirt:

$$As_2O_3 + 6H_2 = 2AsH_3 + 3H_2O.$$

Ebenso wirkt freier Wasserstoff nur sehr wenig auf eine Lösung von Eisenchlorid, Fe_2Cl_6, ein, durch Zink und Schwefelsäure aber wird das Eisenchlorid sehr leicht zu Eisenchlorür reducirt:

$$Fe_2Cl_6 + H_2 = Fe_2Cl_4 + 2HCl.$$

Besonders wichtig ist diese Wirkung des nascirenden Wasserstoffs für die organische Chemie. Die ganze Anilinindustrie gründet sich hierauf. Statt Zink und Schwefelsäure wird auch vielfach eine Verbindung von Natrium und Quecksilber (Natriumamalgam) angewandt, welche vermöge ihres Alkalimetallgehalts direct auf die wässerige Lösung ohne Säurezusatz wirkt. Das Nähere hierüber und über die verschiedene Wirkungsweise dieser Reductionsmittel gehört in die organische Chemie.

Die schwächere Wirkung des freien Wasserstoffgases findet ihre Erklärung darin, dass in diesem die Atome zu Molecülen H_2 vereinigt sind. Soll deshalb Wasserstoff einwirken, so müssen zunächst die Atome im Molecül getrennt werden und dann erst können diese einzelnen Atome auf die zu reducirende Substanz wirken. In einer Wasserstoffentwickelung, bei dem nascirenden Wasserstoff sind aber direct einzelne Atome vorhanden, die erst, wenn sie zu keiner anderen Substanz hinzutreten können, sich zu Molecülen vereinigen. Bei dem nascirenden Wasserstoff fällt also der Kraftaufwand, der zur Spaltung des Wasserstoffmolecüls nöthig ist, weg.

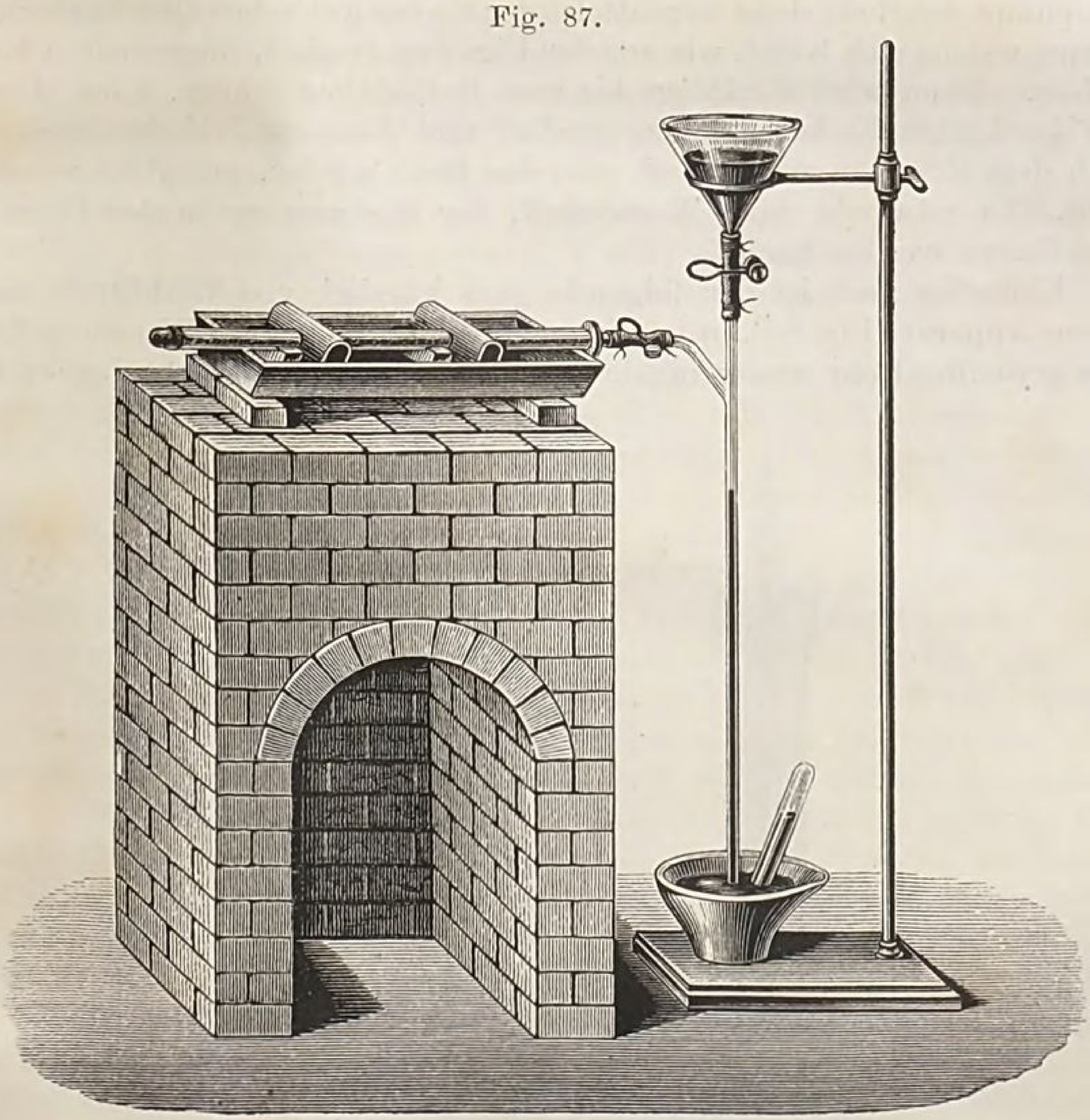
Viele Metalle haben die Eigenschaft, in einer Wasserstoffatmosphäre bei Rothglühhitze, oder als negative Elektroden bei der Elektrolyse des Wassers, Wasserstoffgas aufzunehmen. Dieser Wasserstoff wird meist erst im leeren Raum bei erhöhter Temperatur wieder abgegeben. Das grösste Absorptionsvermögen in dieser Beziehung besitzt das Palladium. Graham, welcher diese Eigenschaft des Palladiums zuerst beobachtete, hat sie mit dem Namen Occlusion bezeichnet. Frisch im Vacuum ausgeglühte Palladiumfolie nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur 376 Vol., bei 90 bis 97^0 643, bei 245^0 526 Vol. Wasserstoff auf, Palladiumschwamm noch mehr, Palladiumfolie aus geschmolzenem Metall dagegen weniger. Noch

[1]) Ann. Chem. **174**, 60.

mehr Wasserstoff absorbirt das Palladium, wenn es als negative Elektrode in schwach angesäuertem Wasser benutzt wird. Ein Palladiumdraht schloss auf diese Weise 935 Vol. Wasserstoff ein und dehnte sich dabei von 609·14 mm Länge auf 618·91 mm oder von 100 auf 101·6 mm aus. Durch die Wasserstoffaufnahme tritt also eine ziemlich bedeutende Volumvergrösserung ein. Aus dieser berechnet Graham das specifische Gewicht des verdichteten Wasserstoffgases zu 0·733, während neuere Bestimmungen von Dewar [1]) die Zahl 0·620 ergaben. 1 cbcm Palladium verdichtet danach 7 Liter Wasserstoff. Dieses verdichtete Wasserstoffgas, welches Graham Hydrogenium nennt, hat stärkeren Magnetismus als Palladium, sein elektrisches Leitungsvermögen ist 5·99, während das von Palladium 8·10 ist, wenn man das von Kupfer = 100 setzt. Die specifische Wärme von mit Wasserstoff beladenem Palladiumblech schwankte zwischen 3·93 und 5·88.

Graham betrachtete die Vereinigung von Wasserstoff und Palladium nicht als wirklich chemische Verbindung, sondern als eine Art von Legirung. Der Wasserstoff ist nach ihm der Dampf eines höchst flüchtigen

Fig. 87.



Metalles, dessen Eigenschaften im festen Zustande dem Hydrogenium entsprechen. Nach Troost und Hautefeuille [2]) geht Wasserstoff mit Palla-

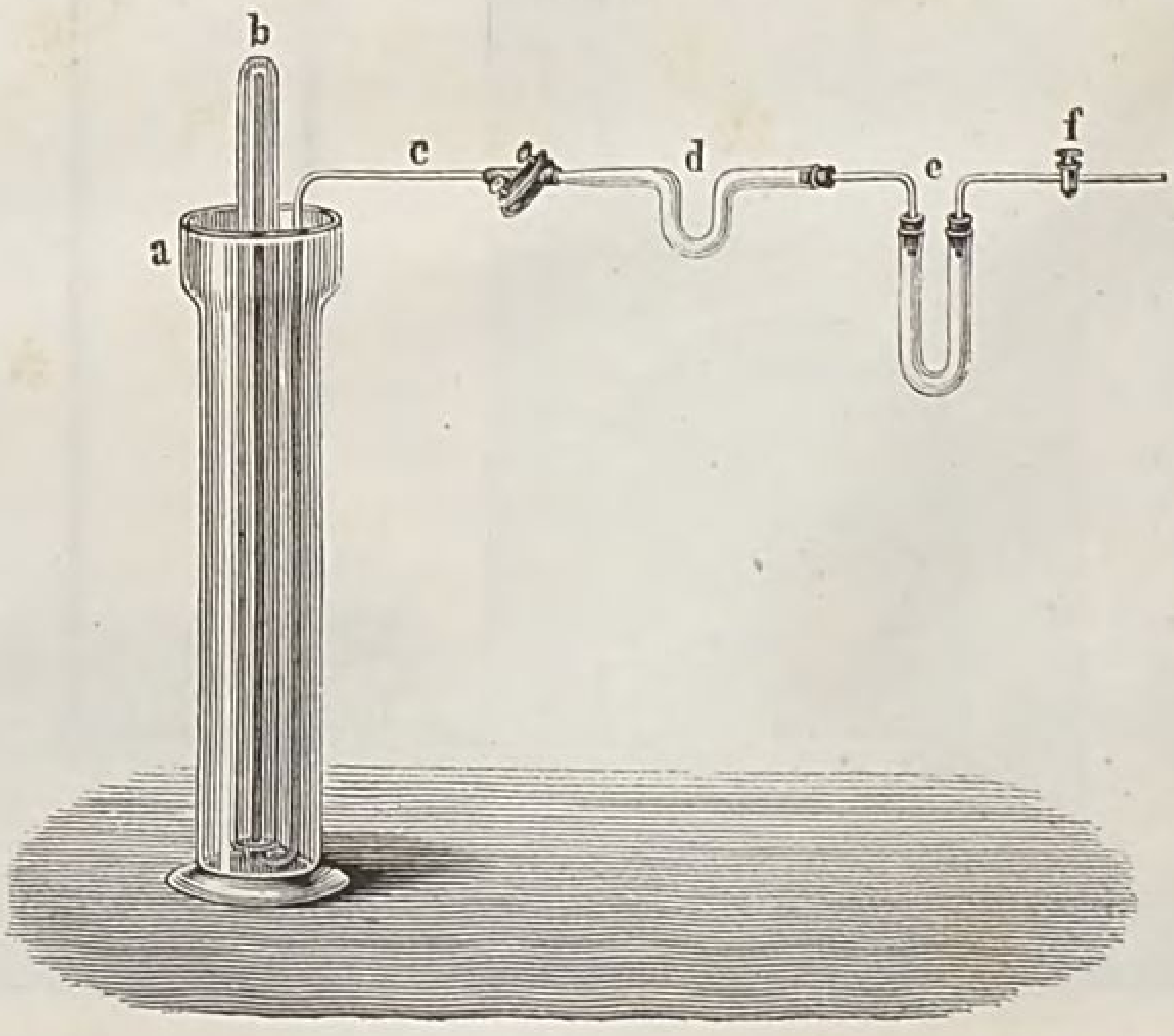
[1]) N. Arch. ph. nat. 50, 207. Jahresber. f. Chem. 1874, 180. — [2]) Ann. chim. phys. (5) 2, 273.

dium dagegen eine bestimmte chemische Verbindung von der Formel Pd_2H ein, aller darüber hinaus noch aufgenommene Wasserstoff ist aber nur absorbirt. Diese Verbindung bildet sich beim Erhitzen von Palladiumblech im Wasserstoffstrome auf 100°. Erhitzt man die Verbindung Pd_2H, so ist die Spannkraft des entwickelten Gases für jede Temperatur eine unveränderliche, während die Spannkraft des Gases, das aus vollständig mit Wasserstoff gesättigtem Palladium entwickelt wird, sich mit dem Sättigungsgrade ändert. Durch erstere Eigenschaft ist aber die chemische Verbindung eines starren Körpers mit einem gasförmigen charakterisirt. Auch Kalium und Natrium bilden nach Troost und Hautefeuille Verbindungen von der Zusammensetzung Na_2H und K_2H. Das specifische Gewicht des Wasserstoffs berechnet sich aus diesen Verbindungen zu 0·62, stimmt also mit dem von Dewar gefundenen überein.

Um die beschriebenen Eigenschaften zu demonstriren, kann man sich des Apparats Fig. 87 (a. v. S.) bedienen. In eine innen und aussen glasirte kurze Porcellanröhre bringt man ein gewogenes Stück Palladiumblech oder Draht und pumpt das Rohr dann vermittelst der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe, welche sich leicht, wie aus der Figur zu ersehen, improvisiren lässt, luftleer. Dann wird die Röhre bis zum Rothglühen erhitzt, nach einiger Zeit das hintere Ende des Rohrs geöffnet und Wasserstoff hindurchgeleitet. Nach dem Erkalten verschliesst man das Rohr wieder, pumpt es aus und glüht. Es entweicht dann Wasserstoff, der in einem graduirten Cylinder aufgefangen werden kann.

Einfacher noch ist der folgende ganz kürzlich von Wöhler[1]) angegebene Apparat (Fig. 88). *a* ist ein hoher Glascylinder mit Wasser gefüllt; *b* ein getheiltes Rohr von wenigstens 100 cbcm Inhalt; *c* eine sehr enge Glas-

Fig. 88.



röhre, deren aufrechter Schenkel bis unter das Ende *b* reicht; *d* ein Rohr zur Aufnahme des Palladiums, so gebogen, dass es in einem Gefäss mit siedendem Wasser erhitzt werden kann; *e* ein Chlorcalciumrohr zum Trock-

1) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1713.

nen des Wasserstoffgases; *f* mit Hahn versehene Verbindung mit dem Gasbehälter. Nachdem man in das Rohr einige Gramme Palladiumschwamm gebracht hat, verbindet man es, indem das eine Ende noch offen bleibt, mit dem Gasbehälter. Während es in dem siedenden Wasser steht, lässt man nun längere Zeit das Wasserstoffgas durch den Apparat strömen. Unterdessen füllt man das Rohr *b* mit Wasser bis an die Mündung der Glasröhre *c*, was durch Saugen an der äusseren Mündung der letzteren und mit Hülfe der Quetschschraube leicht zu bewerkstelligen ist. Nach ungefähr einer halben Stunde nimmt man den Apparat aus dem Wasser und lässt ihn erkalten, während man noch fortwährend Gas durchströmen lässt. Alsdann verschliesst man den Hahn *f*, verbindet das etwas verengte Ende des Rohres *d* mit der Gasröhre *c* und löst die Quetschschraube. Erhitzt man nun das Palladium, so wird das eingeschlossene Gas rasch wieder frei und erfüllt das Rohr *b*. Lässt man das Metall wieder erkalten, so nimmt es, sobald die Temperatur bis auf einen gewissen Grad gesunken, wieder allen Wasserstoff auf und das Rohr *b* füllt sich wieder ganz mit Wasser. Schliesst der Apparat also überall, wozu allerdings der Quetschhahn durch einen Glashahn ersetzt werden muss, so kann man ihn zu beliebiger Wiederholung des Versuchs bereit stehen lassen.

Die Volumveränderung des Palladiumblechs bei der Aufnahme von Wasserstoff zeigt man am einfachsten so, dass man ein dünnes Palladiumblech auf einer Seite lackirt und dann als negative Elektrode unter Anwendung von schwach angesäuertem Wasser einschaltet. Sofort krümmt sich das Blech und rollt sich zuletzt nach der lackirten Seite zu förmlich auf.

Der von Palladium eingeschlossene Wasserstoff scheint bei weitem leichter auf andere Substanzen einzuwirken, als freier Wasserstoff. So reducirt der verdichtete Wasserstoff Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen, Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium und bildet mit in Wasser gelöstem Chlor oder Jod sofort Chlor- oder Jodwasserstoffsäure [1]). Zuweilen wird das mit Wasserstoff beladene Palladium an der Luft plötzlich heiss und verliert den Wasserstoff, indem sich dieser oxydirt. Immer ist dies der Fall, wenn das Palladium zuvor mit Palladiumschwarz überzogen ist. Dies Verhalten lässt sich nach Böttger [2]) sehr gut als Vorlesungsversuch benutzen. Ein ungefähr 3 bis 4 qcm grosses, $^1/_2$ bis 1 mm dickes Palladiumblech wird auf galvanischem Wege (durch Elektrolyse einer Chlorpalladiumlösung) mit Palladiumschwarz überzogen und dann kurze Zeit als negative Elektrode bei der Elektrolyse schwach angesäuerten Wassers angewandt. Spült man dann das Blech mit Wasser ab, trocknet mit weichem Fliesspapier und umwickelt mit Schiessbaumwolle, so kommt das Blech innerhalb weniger Secunden ins heftigste Glühen, bringt die Schiessbaumwolle zur Explosion und fährt dann noch 5 bis 10 Secunden fort zu glühen. Unter luftfreiem Aether lässt sich ein solches mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech beliebig lange aufbewahren, ohne seinen Wasserstoff zu verlieren.

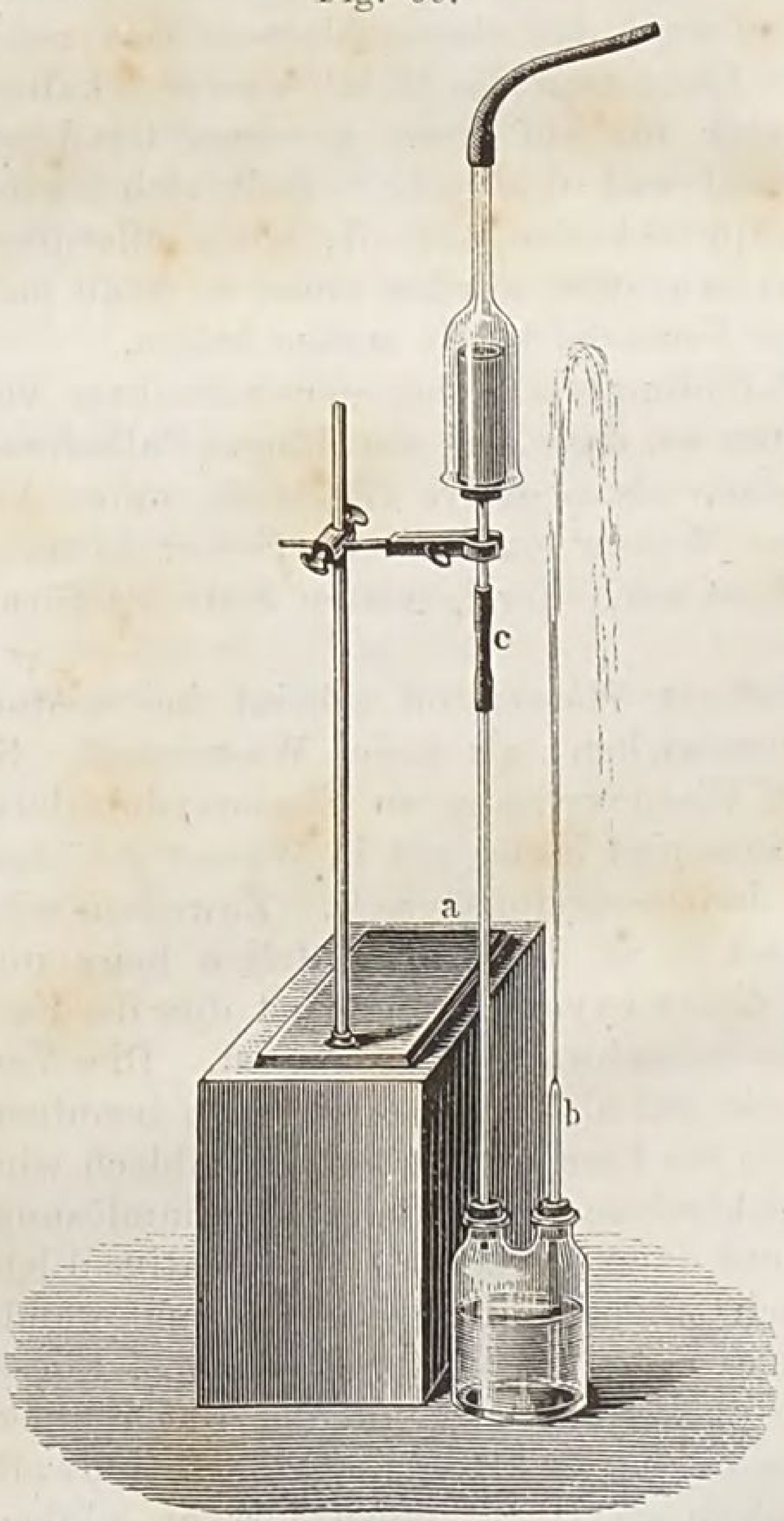
Auch andere Metalle vermögen Wasserstoff zu absorbiren, wenn auch in viel geringerer Menge als Palladium. Schmiedeeisen nimmt bei Rothglüh-

[1]) Ueber die Wirkung auf organische Verbindungen vgl. Saytzeff, J. pr. Chem. (2) 6, 128. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1396.

hitze 1 Vol. Wasserstoff auf, schwammiges Kupfer 0·6 Vol., Kupferdraht 0·306 Vol., Platinschwamm 1·48 Vol., geschweisstes Platin 3·83 bis 5·53, Platindraht 0·17 Vol., Silberdraht 0·211 Vol., reducirtes, nur zusammengesintertes Silber 0·907 bis 0·938 Vol., Gold 0·48 Vol. Ein Stück des Meteoreisens von Lenarto (dasselbe bestand aus 90·88 Proc. Eisen, 8·45 Nickel, 0·66 Kobalt und enthielt Spuren von Kupfer) entwickelte 2·85 Vol. grösstentheils aus Wasserstoff bestehendes Gas. Bei der Elektrolyse des Wassers nimmt Platin sein 2·19faches, Eisen sein 0·57faches, käufliches poröses Würfelnickel sein 165faches Vol. Wasserstoff auf [1]).

Bei der Verdichtung des Wasserstoffs durch Palladium wird Wärme entwickelt und zwar ergaben sich nach Versuchen von A. Favre [2]) für die Absorption von 1 g Wasserstoff, welcher der Elektrolyse der Schwefelsäure entstammte, 8938 bis 9167 Wärmeeinheiten. Platinschwarz verhält sich etwas anders. Bringt man nämlich Wasserstoff in aufeinanderfolgenden Antheilen mit Platinschwarz in Berührung bis zur vollständigen Sättigung, so ist die Wärmeentwickelung für gleiche Gewichte des absorbirten Gases nicht constant. So wurden bei der Verdichtung von 1 g gewöhnlichem gasförmigen Wasserstoff durch Platin bei dem ersten Versuch 23 075, bei dem vierten nur 13 528 Wärmeeinheiten entwickelt. Es wird also hier die Wärmeentwickelung allmälig geringer.

Fig. 89.



Das Wasserstoffgas besitzt von allen Elementen die kleinsten Atome. Aus den Untersuchungen von L. Meyer [3]) und A. Naumann [4]) geht hervor, dass das Volum der Wasserstoffatome nur etwa halb so gross als das der Sauerstoffatome ist. Es zeigt aus diesem Grunde der Wasserstoff in hohem Grade das Vermögen der Durchdringbarkeit durch poröse Körper, er besitzt eine sehr grosse Diffusionsgeschwindigkeit. Es lässt sich diese Eigenschaft sehr gut durch folgenden Versuch demonstriren: Eine Woulf'sche Flasche (Fig. 89) ist einerseits mit dem bis auf

[1]) Raoult, Compt. rend. 69, 826. — [2]) Compt. rend. 77, 649; 78, 1257. — [3]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 129. — [4]) Ueber Molecülverbindungen nach festen Verhältnissen. Heidelberg 1872. Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 252.

den Boden gehenden oben eng ausgezogenen Rohr *b*, andererseits mit dem etwa 1 m langen Rohre *a* versehen. Letzteres ist vermittelst eines Gummischlauches mit einem kurzen Stück Glasrohr verbunden, das durch einen Gummistopfen hindurchgeht, der luftdicht in eine kleine Thonzelle passt. Die Woulf'sche Flasche ist mit einer dunkel gefärbten Flüssigkeit gefüllt und über die Thonzelle eine oben verengte Glasröhre gestülpt, durch welche ein kräftiger Wasserstoffstrom geleitet wird. Es diffundirt dann der Wasserstoff bedeutend schneller durch die Thonzelle, als die darin enthaltene Luft zu entweichen vermag, so dass ein Ueberdruck im Inneren entsteht. Demzufolge erhebt sich aus dem Rohr *b* ein Flüssigkeitsstrahl, der beinahe die Länge eines Meters besitzt.

Man kann auch den Versuch dahin abändern, dass man in die Thonzelle durch eine zweite Bohrung des Korkes Wasserstoffgas einleitet, während diese selbst vermittelst einer Glasglocke bedeckt ist. Schiebt man dann das Rohr *a* bis unter das Niveau der Flüssigkeit und entfernt die Glasglocke, so diffundirt das Wasserstoffgas so schnell durch die Thonzelle hindurch, dass ein luftverdünnter Raum entsteht, infolge dessen die Flüssigkeit sogleich in der Röhre *a* emporsteigt. Die Thonzelle darf bei dem Versuch nicht nass sein.

Auch durch Papier dringt Wasserstoff mit grosser Leichtigkeit hindurch. Hält man über eine senkrechte Röhre, aus der Wasserstoff strömt, ein Blatt Papier, so lässt sich oberhalb desselben das Gas leicht entzünden.

Theils auf dieser leichten Durchdringbarkeit poröser Stoffe, theils auf dem Vermögen vieler Metalle Wasserstoff zu absorbiren, beruht es, dass Wasserstoff durch gewisse rothglühende Metalle diffundirt. Im Jahre 1863 zeigten Deville und Troost, dass Wasserstoffgas bei Rothglühhitze Platin und Eisen durchdringt, und Graham [1]) fand, dass Palladium in hohem Grade diese Eigenschaft zukommt. Die Schnelligkeit der Diffusion hängt von der Temperatur des Rohres ab. Durch ein Palladiumrohr von 0·3 mm Wandstärke gingen bei Rothgluth 1017·54 cbcm in der Minute pro Quadratmeter, wahrend bei Goldschmelzhitze durch eine 1 mm dicke Palladiumwand 3992·22 cbcm (für dieselben Einheiten) und bei 265° durch diese nur 327 cbcm hindurchgingen. Durch eine Platinröhre von derselben Dicke diffundirten bei Rothgluth 489·2 cbcm und durch eine Kautschukplatte von denselben Dimensionen bei gewöhnlicher Temperatur 127·2 cbcm.

Eigentliche chemische Verbindungen des Wasserstoffs mit den Metallen sind ausser den oben angegebenen (Pd_2H, Na_2H, K_2H) nur noch wenige bekannt. Der Wasserstoff verbindet sich vorzugsweise mit den Metalloiden.

Diese Verbindungen sind meistens gasförmig oder flüssig, und besonders theoretisch dadurch interessant, dass dieselben vielfach zur Bestimmung der Valenz der in ihnen enthaltenen Metalloide gedient haben. Der Wasserstoff ist nämlich einwerthig und zwar dasjenige Element, welches von allen Chemikern als nur einwerthig angenommen wird. Er dient also in mehrfacher Beziehung als Einheit, als Einheit des Atomgewichts, Einheit des Aequivalentgewichts und mithin auch als Einheit der Valenz,

[1]) Proc. Roy. Soc. **15**, 223, **16**, 429, **17**, 212 und 500.

da eben das Verhältniss von Atom- zu Aequivalentgewicht als Valenz bezeichnet wird. Die Erfahrung hat gelehrt, dass bis jetzt kein Element auf 1 Atom mehr als 4 Atome Wasserstoff aufzunehmen vermag. Wir haben danach die Verbindungen:

HFl	H_2O	H_3N	H_4C
HCl	H_2S	H_3P	H_4Si
HBr	H_2Se	H_3As	
HJ	H_2Te	H_3Sb	

Bekanntlich nennt man die Menge einer Substanz, welche im gasförmigen Zustande denselben Raum wie 2 Vol. Wasserstoff (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) einnimmt, das Moleculargewicht derselben. Hiervon unterscheidet sich das Volumgewicht, das auf Wasserstoff = 1 Vol. bezogen wird, man erhält also das Volumgewicht, wenn man das Moleculargewicht durch 2 dividirt. Das Gewicht eines Liters Wasserstoff bei 0^0 und 0·76 m Druck beträgt, wie schon früher angegeben, 0·089578 oder abgekürzt 0·0896 g. Vermittelst dieser Zahl lässt sich das Gewicht eines Liters irgend eines anderen einfachen oder zusammengesetzten Gases sehr leicht berechnen. Man braucht nur das Volumgewicht mit dem Coefficienten 0·0896 zu multipliciren. Dadurch gewinnt dieser Coefficient eine besondere Bedeutung, und A. W. Hofmann hat ihn daher mit dem Namen Krith bezeichnet, ein Ausdruck, nach der Analogie der Gewichtsbenennung Gran (von *granum*), von dem griechischen Worte *κριϑή* abgeleitet, welches ein Gerstenkorn und alsdann in abgeleiteter Bedeutung ein kleines Gewicht bezeichnet. Nennen wir also das Gewicht eines Liters Wasserstoff ein Krith, so drücken die Volumgewichte anderer Gase, in Krithen gelesen, die absoluten Gewichte von je 1 Liter der betreffenden Gase aus [1]).

Die Namen für die Verbindungen werden im Allgemeinen auf sehr einfache Weise gebildet; man hängt das Wort Wasserstoff dem Namen des anderen Elementes an, z. B. Phosphorwasserstoff, Kohlenwasserstoff. Bei den Verbindungen mit den Halogenen (den Salzbildnern), welche Verbindungen die Wasserstoffsäuren sind, fügt man noch das Wort Säure hinzu; z. B. Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure. Bei den Verbindungen mit Schwefel, Selen, Tellur, welche ebenfalls Säuren sind, geschieht dies nicht, man sagt Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff, oder man drückt den Charakter derselben auf andere Weise aus, sagt Wasserstoffsulfid u. s. w. Manchen Verbindungen hat man die älteren empirischen Namen gelassen, so z. B. der Verbindung mit Stickstoff, welche nicht Stickstoffwasserstoff, sondern Ammoniak genannt wird, und der Verbindung mit Sauerstoff, dem Wasser. In Bezug auf das letztere erinnere man sich, dass die Sauerstoffverbindungen allgemein nach einem anderen Principe benannt werden, dass man sie Oxyde nennt; der wissenschaftliche Name für Wasser ist daher nicht Sauerstoffwasserstoff, sondern Wasserstoffoxyd.

Die technische Anwendung des Wasserstoffs ist nur eine beschränkte. Das Gas wird zur Füllung von Luftballons benutzt und man hat auch versucht, es zur Strassenbeleuchtung zu verwenden. Zu ersterem Zweck

[1]) A. W. Hofmann, Einleitung in die moderne Chemie. 5. Aufl. S. 103.

wurde es zuerst von Charles (Professor der Physik am *Conservatoir des Arts et Métiers* in Paris) angewandt, der am 27. August 1783 mit dem ersten Wasserstoffballon aufstieg. Seitdem unterscheidet man diese Ballons als Charlièren von den Montgolfieren, die vermittelst erwärmter Luft emporsteigen. Jetzt wird vielfach statt Wasserstoffgas Leuchtgas angewandt.

Das Wasserstoffgas brennt bekanntlich mit wenig leuchtender Flamme. Um es leuchtend zu machen, hat man zwei Methoden, deren Princip schon früher angegeben worden ist. Entweder sättigt man das Gas mit flüchtigen Kohlenwasserstoffen, oder man bringt in die Flamme direct Substanzen, welche zu starker Gluth erhitzt werden. Den ersteren Weg hat zuerst Selligue im Jahre 1834 [1]) zu Paris eingeschlagen, indem er Wasserstoff mit dem durch Destillation des bituminösen Mergelschiefers von Autun erhaltenen Oel sättigte. White führte später Wasserstoff durch Retorten, in welchen Harz oder Kohle in Leuchtgas verwandelt wurde, und dies Verfahren ward 1851 von Frankland nach eingehender Prüfung sehr gelobt. Dasselbe wurde mit geringen Modificationen unter den Namen „Système Leprince“ auch in Belgien eingeführt.

Die Wasserstoffflamme durch directes Hineinbringen von festen Körpern zum Leuchten zu bringen, hat zuerst Gillard im Jahre 1846 in Passy bei Paris zur Ausführung gebracht. Gillard setzte auf die Brenner, aus welcher das (aus Wasser mit Kohle erhaltene) Wasserstoffgas ausströmte, Körbe aus Platindraht, die durch das entzündete Gas zur Weissgluth erhitzt wurden, und nannte dasselbe deshalb Platingas. Die Unbeweglichkeit des Lichtes auch bei heftigem Winde, die Vermeidung von Glascylindern, welche nach Verves 22 Proc. Licht absorbiren und die grosse Helligkeit gereichen dieser Methode zum Vortheil. Die grosse Intensität des Lichtes sowie die grosse Sorgfalt, mit welcher die Laternen behandelt werden müssen, sind dagegen so grosse Nachtheile, dass diese Art der Beleuchtung auf die Dauer sich nicht hat halten können [2]).

Auch das Knallgas zur Beleuchtung für Plätze und Strassen zu benutzen ist versucht worden (Tessié du Motay 1867), aber ebenfalls mit nicht durchschlagendem Erfolge. Mit Luft gemengt dient jetzt Wasserstoff vielfach dazu, um Bleiplatten mit Blei aneinander zu löthen (*Desbassains de Richemont*, 1838), ein Verfahren, das für die Schwefelsäurefabrikation bezüglich der Herstellung haltbarer Bleikammern von beliebigem Umfang von grosser Wichtigkeit ist.

Activer Wasserstoff. Osann [3]) schreibt dem Wasserstoff, der aus einer frisch bereiteten Mischung von frisch destillirtem Nordhäuser Vitriolöl und Wasser elektrolytisch entwickelt ist, eine stärkere Verbindungsfähigkeit und ein geringeres Atomgewicht (0·66) zu, als dem gewöhnlichen Wasserstoff. Dieses active Wassertoffgas soll schwach säuerlich riechen, schwefelsaures Silber schon unter gewöhnlichem Druck reduciren (vgl. S. 128), eine Mischung von Eisenoxydsalz und Ferridcyankalium bläuen u. s. w.

[1]) Dumas, Handbuch der Chemie VII. — [2]) Das Nähere hierüber siehe Berichte über die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts von A. W. Hofmann S. 31. — [3]) J. pr. Chem. **58**, 385; **61**, 500; **66**, 102; **69**, 1; **71**, 355; **78**, 93; **81**, 20; **92**, 210.

Nach Löwenthal [1]) rühren diese Wirkungen jedoch von einem Gehalt des Vitriolöls an schwefliger Säure her und auch Magnus [2]) konnte Osann's Angaben nicht bestätigen.

Nach Chabrier [3]) nimmt Wasserstoff unter dem Einfluss der Elektricität active Eigenschaften an. Er vereinigt sich dann mit Stickstoff zu Ammoniak, reducirt Silberoxyd zu metallischem Silber und scheint eine flüssige, aber sehr unbeständige Verbindung mit letzterem einzugehen (?). Die Vereinigung von Wasserstoff und Stickstoff zu Ammoniak unter Einfluss der dunklen Entladung hat auch F. U. Donkin bestätigt [4]).

[1]) J. pr. Chem. 73, 116. — [2]) Pogg. Ann. 104, 555. — [3]) Compt. rend. 75, 484. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 31, 281.

Wasserstoff und Sauerstoff.

Der Wasserstoff ist fähig, mit Sauerstoff zwei Verbindungen zu bilden, nämlich das Wasser: H_2O (Wasserstoffmonoxyd), und das Wasserstoffsuperoxyd: H_2O_2 (Wasserstoffdioxyd).

Wasser.

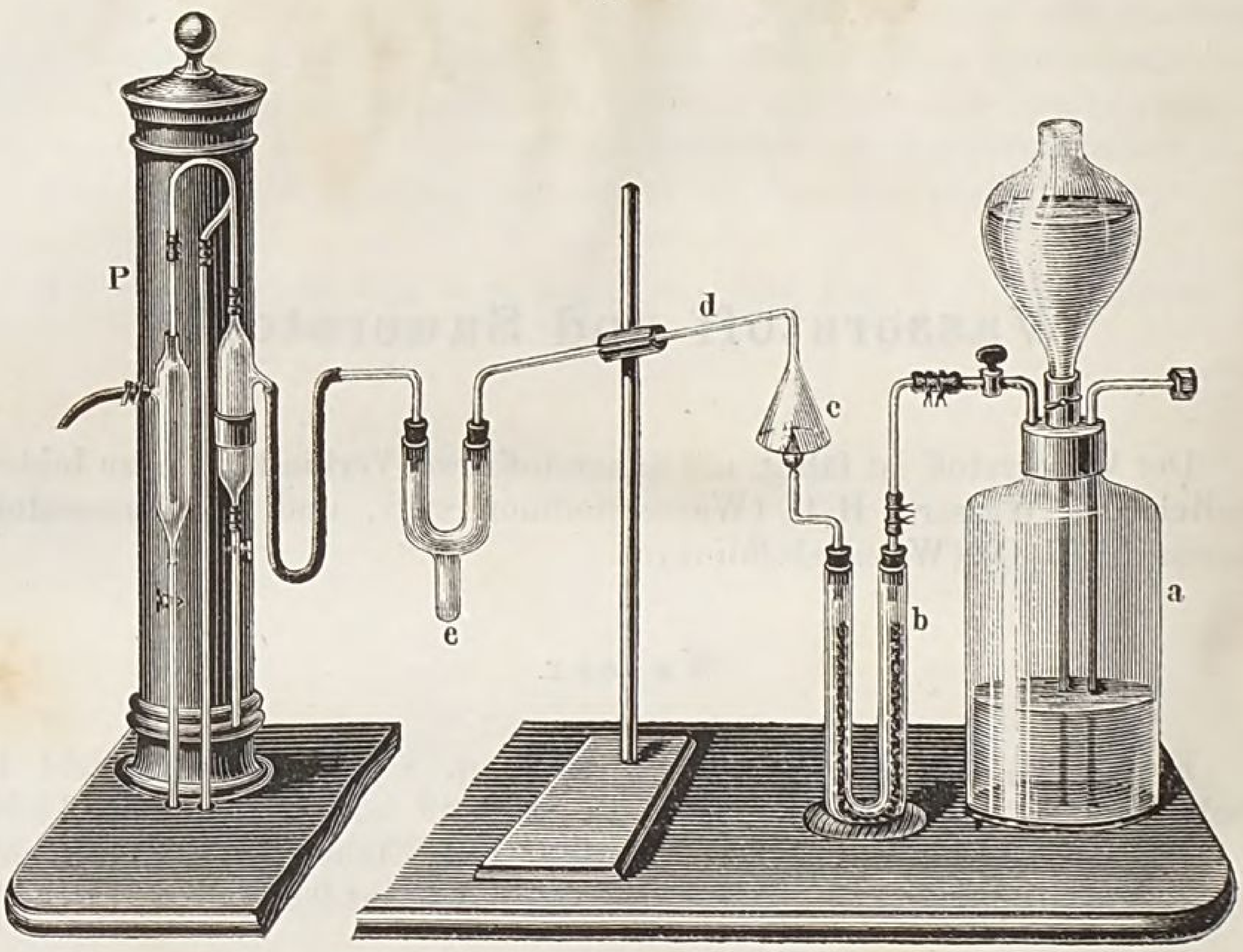
Formel H_2O, Zeichen auch Aq oder aq. — Moleculargewicht 18 (nach Stas 17·96). In 100 H 11·11 O 88·89 oder wenn O = 15·96, H 11·136 O 88·864. — Specif. Gew. 1·000 (als Einheit). — Dampfdichte 0·62208 (atmosphärische Luft = 1). — Volumgewicht 9·0 (8·98) (H = 1)[1].

Mit Bestimmtheit erkannte zuerst Cavendish ums Jahr 1780, dass beim Verbrennen der brennbaren Luft (des Wasserstoffgases) in Lebensluft (in Sauerstoffgas) nur Wasser entsteht, nachdem schon vorher das Auftreten von Wasser bei dem Verbrennen der brennbaren Luft von verschiedenen anderen Chemikern (z. B. Priestley) bemerkt worden war. Der damals geltenden Ansicht von der Verbrennung gemäss glaubte man, das Wasser sei in den Gasen mit Phlogiston verbunden, werde bei der Verbrennung abgeschieden. Im Jahre 1783 bewies Lavoisier, dass das Wasser eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff ist; er suchte die quantitative Zusammensetzung zu ermitteln und zerlegte auch das Wasser durch glühendes Eisen (Seite 92). Von ihm und Anderen wurde Wasserstoffgas durch Sauerstoffgas in Apparaten verbrannt, welche die Aufsammlung des entstehenden Wassers gestatteten, um darzuthun, dass das erhaltene Wasser genau so viel wiege, wie die verbrannten Gase. Diese Versuche haben ein hohes geschichtliches Interesse, brauchen aber jetzt nicht wiederholt zu werden, da wir Wege kennen gelernt haben, auf denen die Zusammensetzung des Wassers sich genauer ermitteln lässt. Dass bei dem Verbrennen von Wasserstoffgas Wasser sich bildet, zeigt der schon oben Seite 110 angegebene Versuch; ein trockenes kaltes Gefäss, das man über die Flamme von getrocknetem brennenden Wasserstoffgase hält, beschlägt mit einem Thau von Feuchtigkeit.

[1] Die ältere Literatur über Wasser ist schon bei Wasserstoff angegeben, die neuere im Text citirt.

Um die Wasserbildung in etwas grösserem Maassstabe auszuführen, ist der von Wöhler construirte Apparat, Fig. 90, sehr zweckmässig. *a* ist ein mit Wasserstoff gefüllter Glasgasometer, *b* ein Chlorcalciumrohr, um

Fig. 90.



das ausströmende Gas zu trocknen, *c* ein Glastrichter, der durch *d* mit dem Uförmigen Rohr *e* in Verbindung steht. Der als Verbrennungsproduct der Wasserstoffflamme entstandene Wasserdampf wird durch den Aspirator *P* aufgesogen und in dem U-Rohr verdichtet, das deswegen mit kaltem Wasser abzukühlen ist.

Gay-Lussac fand im Jahre 1805, dass sich Wasserstoffgas und Sauerstoffgas genau in dem Verhältnisse von 2 Vol. (2 Maassen) Wasserstoffgas und 1 Vol. (1 Maass) Sauerstoffgas zu Wasser vereinigen. An den Versuchen, welche diese wichtige und folgenreiche Entdeckung bestätigten, nahm auch Humboldt Theil. Ein Gemenge der beiden Gase in dem angegebenen Verhältnisse ist, wie wir wissen, das früher, Seite 115, erwähnte Knallgas, und es verdient bemerkt zu werden, dass schon Cavendish hervorhob, die Explosion beim Anzünden eines Gemenges aus brennbarer Luft und Lebensluft sei am heftigsten, wenn die Lebensluft in demselben die Hälfte vom Volumen der brennbaren Luft betrage, und dass bei der Bildung von Wasser für je einen Raumtheil dephlogistisirter Luft zwei Raumtheile brennbarer Luft verschwinden. Das Knallgas kann beliebig lange aufbewahrt werden, die beiden Gase verbinden sich nicht ohne Weiteres zu Wasser, und selbst hoch gesteigerter Druck kann die Vereinigung nicht erzwingen; man hat die Gase unter einem Drucke von 150 Atmosphären zusammengebracht, ohne dass Vereinigung stattfand.

Die chemische Vereinigung der gemengten Gase erfolgt aber, und zwar plötzlich, in höherer Temperatur, also beim Anzünden, das durch

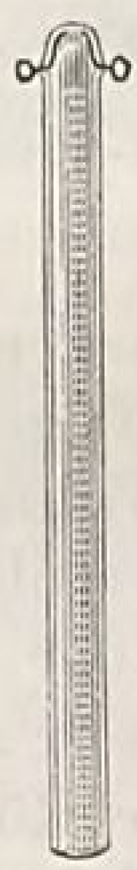
eine Flamme, einen glühenden Körper oder durch den elektrischen Funken bewerkstelligt werden kann. Die plötzliche Ausdehnung des entstehenden Wasserdampfs veranlasst stets heftige Erschütterung, und unter gewöhnlichen Umständen zeigt sich die früher erläuterte heftige Explosion.

Um zu beweisen, dass sich die Gase in dem angegebenen Verhältnisse vereinigen und um das Auftreten von Wasser sichtbar zu machen, lässt man die Vereinigung in einer starken graduirten Glasröhre über Quecksilber vor sich gehen. Man bedient sich dazu der in Fig. 92 abgebildeten, 30 bis 40 cm langen, 10 bis 15 mm weiten Röhre (Eudiometer) [1]), in welcher, nahe dem zugeschmolzenen Ende, also am Kopfe der Röhre, zwei mit Oehren versehene Platindrähte einander gegenüber so eingeschmolzen sind, dass die Spitzen derselben in einer geringen Entfernung von einander sich befinden; es muss nämlich zwischen den Spitzen ein elektrischer Funken überspringen können. Es ist für das Reinigen und Füllen der Röhre sehr zweckmässig, wenn die Drähte nicht frei einander gegenüberstehen, sondern so gebogen sind, dass sie an der Wölbung des Kopfes der Röhre hinlaufen. Natürlich muss man sie hierzu von grösserer und passender Länge nehmen.

Fig. 91.



Fig. 92.



Man füllt die vollkommen gereinigte und trockene Röhre mit Quecksilber und sorgt dafür, dass keine Luftblasen zwischen dem Metalle und der Glaswand zurückbleiben. Man lässt das Quecksilber langsam an der Wand der Röhre hinabfliessen, schliesst die Röhre mit dem Daumen, wenn etwa noch ein Zoll an der vollständigen Füllung fehlt, und entfernt vorhandene Luftblasen durch Neigen der Röhre; die grosse Luftblase nimmt die kleinen mit. Der Rest des Quecksilbers lässt sich dann leicht einfüllen, ohne dass Luft zurückbleibt. Am sichersten gelingt die luftfreie Füllung auf die Weise, dass man das Quecksilber durch eine enge lange Trichterröhre eingiesst [2]). Die gefüllte Röhre wird, mit dem Finger verschlossen, in das Quecksilber des als pneumatische Quecksilberwanne dienenden Glascylinders gebracht, Fig. 91. Man lässt nun einige Cubikcentimeter Sauerstoffgas in dieselbe treten und bestimmt das Volumen des Gases genau, wobei man die Röhre so tief in das Quecksilber hinabdrückt, dass in ihr das Quecksilber gleich hoch steht, wie im Cylinder. Hierauf berechnet man, bis zu welchem Theilstriche die Röhre mit Wasser-

[1]) Näheres über Eudiometer und Eudiometrie siehe bei Luft. — [2]) Ueber das Einschmelzen des Platindrahts, Graduiren der Röhre, Füllen u. s. w. siehe Bunsen's gasometrische Methoden.

stoffgas gefüllt werden muss, um von diesem Gase das Doppelte des Volumens des Sauerstoffgases zu haben, und bis dahin lässt man vorsichtig Wassserstoffgas eintreten. Angenommen, man habe 2·5 cbcm Sauerstoffgas eingebracht, so sind 5 cbcm Wasserstoffgas erforderlich; man bringt also in die Röhre so viel Wasserstoffgas, dass das Volumen beider Gase 7·5 cbcm beträgt. Alsdann lässt man mittelst einer kleinen geladenen Leydener Flasche, mittelst des geladenen Deckels eines Elektrophors oder überhaupt mittelst eines Funken gebenden elektrischen Apparats, einen elektri-

Fig. 93.

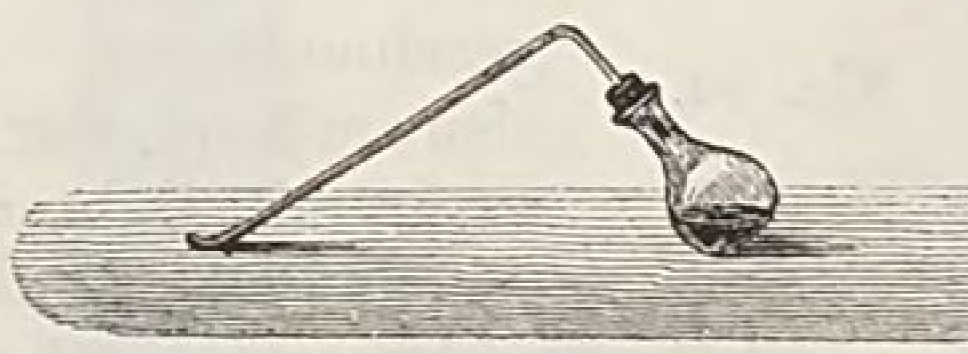
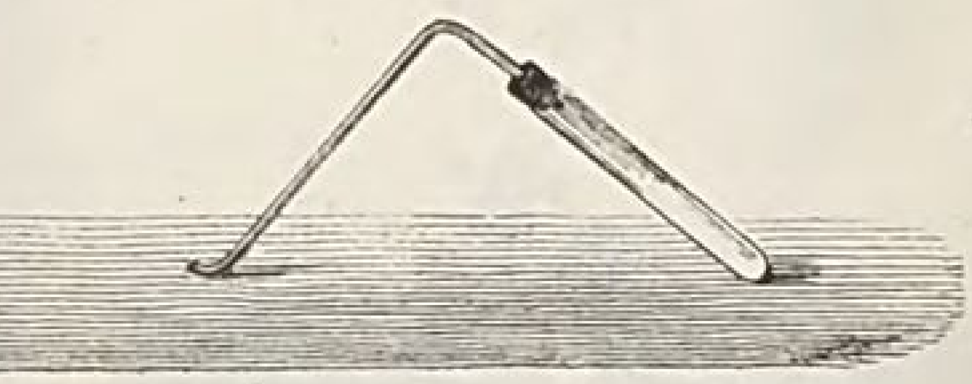


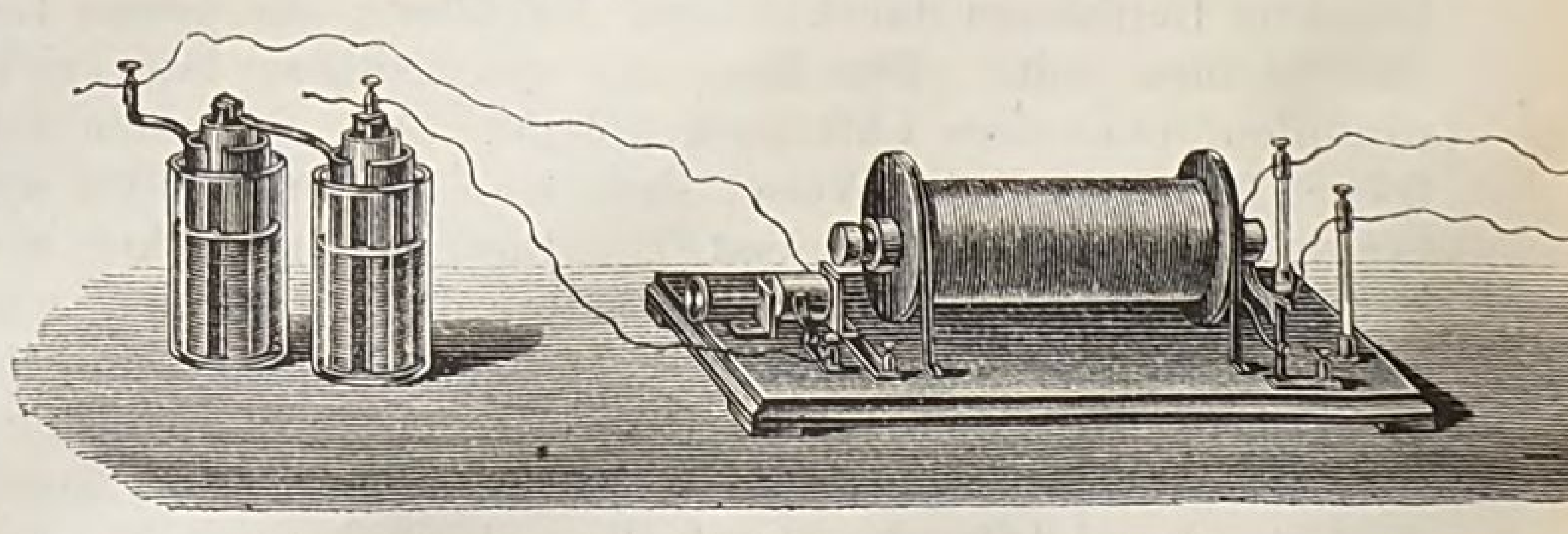
Fig. 94.



schen Funken durch das Gasgemenge hindurchschlagen. Die chemische Vereinigung erfolgt unter heftiger Erschütterung (Verpuffung) und Feuererscheinung, und, da das Volumen des entstandenen Wassers ungefähr 2000 mal kleiner ist, als das Volumen der Gase, aus denen es entstanden, so füllt sich die Röhre nach der Verpuffung bis oben hin mit Quecksilber und die Glaswand beschlägt nur mit einem Hauche von Feuchtigkeit. Bei der Verpuffung hält man die Röhre fest in der linken Hand und drückt die Kante der Mündung derselben fest an die Wand des Cylinders. Wird die Röhre frei im Quecksilber gehalten, so schlägt der untere Theil derselben in Folge der Erschütterung leicht an die Glaswand und kann zerbrechen. Weshalb sich bei der Verpuffung kein Knall zeigt, ist oben erläutert, es ist keine Luft vorhanden, die erschüttert wird.

Soll der Versuch wie beschrieben gelingen, soll nach der Verpuffung kein Rückstand von dem einen oder anderen Gase bleiben, so muss begreiflich das angegebene Maassverhältniss bei dem Einbringen der Gase in die Röhre auf das Genaueste innegehalten werden und müssen selbstverständlich die Gase frei sein von atmosphärischer Luft. Man entwickelt das Sauerstoffgas durch Erhitzen von chlorsaurem Kalium in einer unten

Fig. 95.



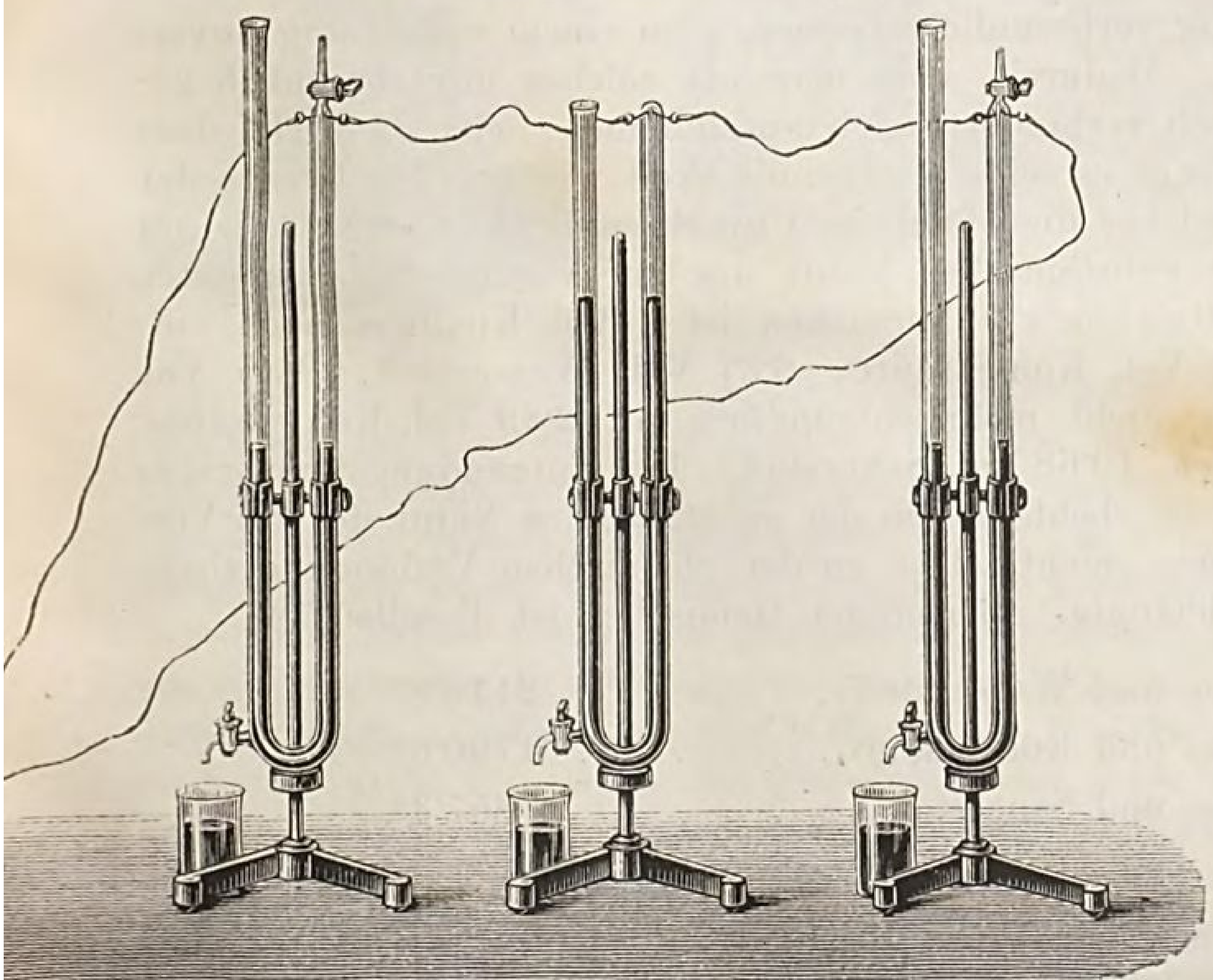
zugeschmolzenen Glasröhre, in deren Mündung eine sehr enge Gasleitungsröhre befestigt ist (Fig. 94), und lässt das Gas nicht eher in die Verpuffungsröhre treten, als bis sicher die Luft aus dem Apparate verdrängt ist. Auf ähnliche Weise entwickelt man in dem Fig. 93 gezeichneten

kleinen Apparate aus verdünnter Schwefelsäure und Zink oder mittelst des S. 117 beschriebenen Apparats Wasserstoffgas und lässt es in kleinen Blasen zu dem Sauerstoffgase treten. Ohne einen Gehülfen ist das Einbringen der Gase in dem richtigen Verhältnisse nicht zu bewerkstelligen.

Wir haben früher gesehen, dass der elektrische Funken ein Gemenge von Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft in der elektrischen Pistole zur Explosion bringt. Daraus ergibt sich, dass der Funken ein Gemisch von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas auch dann entzündet, wenn sich in demselben zugleich Stickstoffgas befindet. Ebenso erfolgt die Entzündung auch, wenn gleichzeitig manche andere Gase vorhanden sind und wenn die beiden Gase nicht genau in dem Verhältnisse von 2 : 1 zu einander stehen. In dem letzteren Falle bleibt natürlich nach erfolgter Verpuffung der Ueberschuss des einen oder anderen Gases zurück. Lässt man z. B. durch ein Gemenge von 5 cbcm Wasserstoffgas und 2 cbcm Sauerstoffgas in der Verpuffungsröhre den elektrischen Funken schlagen, so vereinigen sich 4 cbcm Wasserstoffgas mit 2 cbcm Sauerstoffgas und es bleibt 1 cbcm Wasserstoffgas übrig.

Um dies zu zeigen, hat A. W. Hofmann einen eleganten Apparat construirt, der zugleich die Synthese des Wassers aus den Elementargasen veranschaulicht. Derselbe ist in Fig. 95 abgebildet. Er besteht aus drei Uförmigen Eudiometern, welche mit Ablassröhren und theilweise wenigstens auch mit Glashähnen versehen sind. Sie sind mit Quecksilber gefüllt und

Fig. 95.



an geeigneten Stativen befestigt. Man lässt nun in dem geschlossenen Schenkel eines jeden der drei U-Rohre eine etwa 8 bis 9 cm hohe Säule von elektrolytisch dargestelltem Knallgas (Seite 116) eintreten, deren Volum, wenn das Quecksilber nach gewohnter Art in beiden Schenkeln ins Niveau

gebracht worden ist, durch Kautschukringe bezeichnet wird. In die eine der U-Röhren wird ausserdem noch etwas Wasserstoff, in die andere noch etwas Sauerstoff gebracht; die zugefügten Volume werden gleichfalls durch Kautschukringe angemerkt. Nunmehr lässt man, um die Wasserbildung zu bewerkstelligen, den elektrischen Funken nacheinander oder gleichzeitig durch die drei Röhren springen, deren Mündungen zuvor durch Korke verschlossen sind [1]). Nach Entfernung dieser Korke zeigt es sich, dass in der mittleren Röhre jede Spur von Gas verschwunden ist; das Quecksilber erfüllt die Röhre bis in die äusserste Kuppe hinauf. In der zweiten und dritten Röhre dagegen sind Gasvolume zurückgeblieben, welche sich nach geeigneter Einstellung des Quecksilberniveaus als dem nachträglich zugesetzten Volum gleich erweisen, und welche man beim Ausströmen aus den für diesen Zweck angebrachten Glashähnen als Wasserstoff und Sauerstoff erkennt. Dieser Versuch beweist zugleich, dass Wasserstoff und Sauerstoff sich direct nur in dem Verhältniss verbinden, in welchem sie ursprünglich im Wasser enthalten waren.

Die entzündende Wirkung des elektrischen Funkens hat aber doch ihre Grenzen, sie hört auf, wenn die Menge der vorhandenen fremden Gase zu gross, oder der Ueberschuss an Wasserstoffgas oder Sauerstoffgas zu beträchtlich ist. Die Entzündung kann sich dann nicht mehr durch die ganze Masse des Gasgemenges fortpflanzen, die chemische Vereinigung der beiden Gase erfolgt nicht. Die Grenze der Explosivität eines Gasgemisches ist so scharf, dass schon der kleinste Zusatz des unverbrennlichen Gases das noch vollständig verbrennliche Gemenge zu einem vollständig unverbrennlichen macht. Dadurch, dass man ein solches unverbrennlich gewordenes Gasgemisch verhindert, sich auszudehnen, oder dadurch, dass man es erhitzt, erlangt es seine Verbrennlichkeit wieder. Die Grenze der Verdünnung, bei welcher die plötzliche Unverbrennlichkeit eintritt, hängt wesentlich von der substantiellen Natur des zur Verdünnung benutzten Gases ab. Nach Bunsen's [2]) Versuchen ist 1 Vol. Knallgas noch entzündlich mit 2·82 Vol. Kohlensäure, 3·37 Vol. Wasserstoff, 9·35 Vol. Sauerstoff, dagegen nicht mehr entzündlich mit 2·89 Vol. Kohlensäure, 3·93 Vol. Wasserstoff, 10·68 Vol. Sauerstoff. Die Entzündungstemperatur dieser Gasgemische ist ebenfalls von der substantiellen Natur der zur Verdünnung vorhandenen, nicht selbst an der chemischen Verbindung theilnehmenden Gase abhängig. Bei obigen Gemischen ist dieselbe für

Knallgas und Wasserstoff	2116·8°
Knallgas und Kohlensäure	1790·6°
Knallgas und Sauerstoff	857·3°.

[1]) Es geschieht dies, um bei der Explosion die Heftigkeit des Stosses durch die Elasticität der abgesperrten Luftsäule zu vermindern. Um in der mittleren Röhre ein Anschlagen an die Wölbung, d. h. Zertrümmerung des Rohres zu verhindern, füllt man den offenen Schenkel fast bis zur Mündung mit Quecksilber, setzt einen Kork auf und lässt alsdann das Metall aus der Abzugsröhre ausströmen, bis sein Niveau in dem geschlossenen Schenkel nur noch 10 bis 12 cm über dem Bug der U-Röhre steht. Die abgesperrte Gassäule ist dadurch so verdünnt, dass die Explosion ohne jede Gefahr erfolgt.

[2]) Bunsen, Gasometrische Methoden, 258.

Ausser durch eine Flamme und durch den elektrischen Funken wird die chemische Vereinigung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser auch noch durch andere Umstände herbeigeführt. Erhitzt man das Gemisch der beiden Gase in einem Gefässe, worin sich zerstossenes Glas oder ein anderes scharfkantiges Pulver befindet, so beginnen die Gase sich nach und nach ohne Explosion zu verbinden, bei einer Temperatur, welche nicht über 345° C. liegt. Die Gegenwart von Metallen veranlasst die Vereinigung bei weniger hoher Temperatur, und manche Metalle, wie Platin, Iridium, führen sie bei gewöhnlicher, ja noch weit niedrigerer Temperatur herbei, wie sich aus dem folgenden Versuche ergibt.

Hält man mittelst einer Pincette ein Stück Platinschwamm (fein zertheiltes schwammiges Platin) über den aus der Röhre des Entwickelungsapparates, Fig. 96, hervortretenden Strom Wasserstoffgas, oder über das aus einem Gasbehälter strömende Gas (Fig. 64), so wird das Platin glühend und das Gas entzündet sich, wie durch eine Flamme. Das fein zertheilte Platin veranlasst also schon bei gewöhnlicher Temperatur die chemische Vereinigung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoffgase der Luft, und zwar unter so beträchtlicher Entwickelung von Wärme, dass das Platin dadurch zum Glühen kommt und dann das Gas entzündet.

Fig. 96.

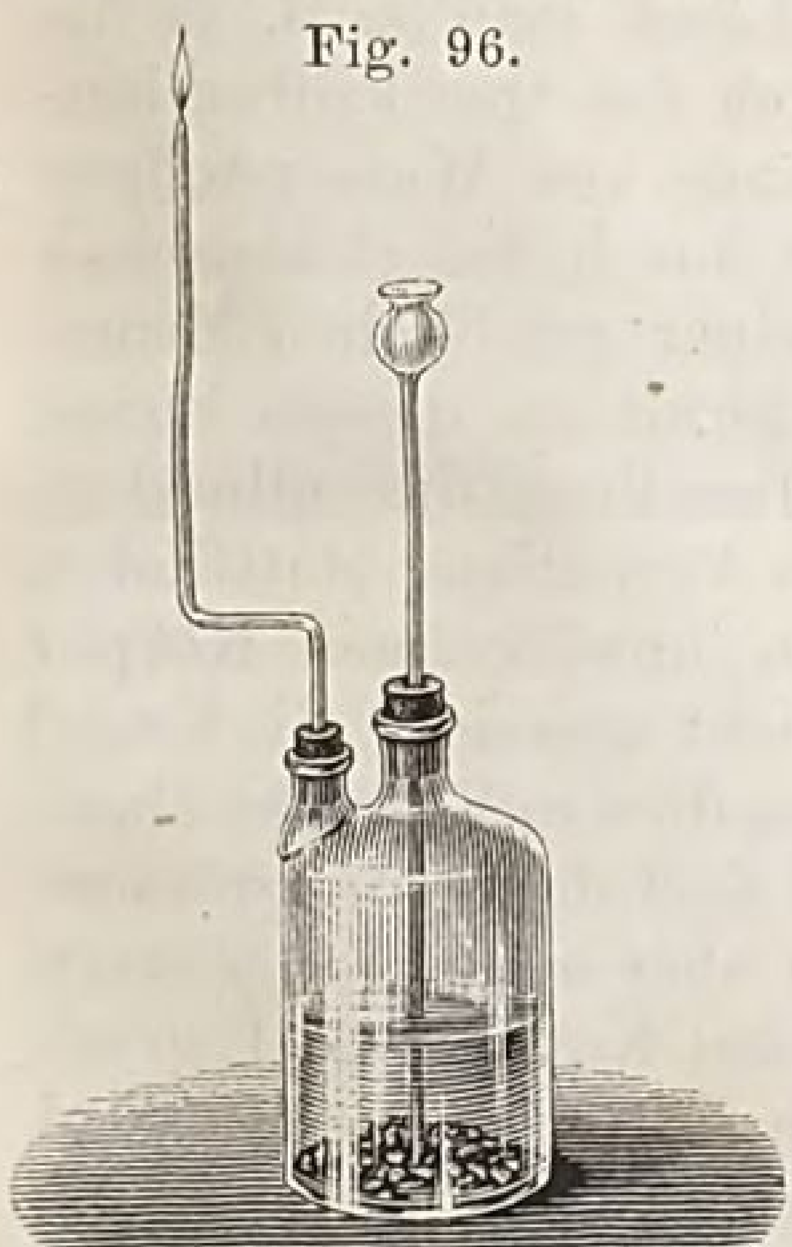
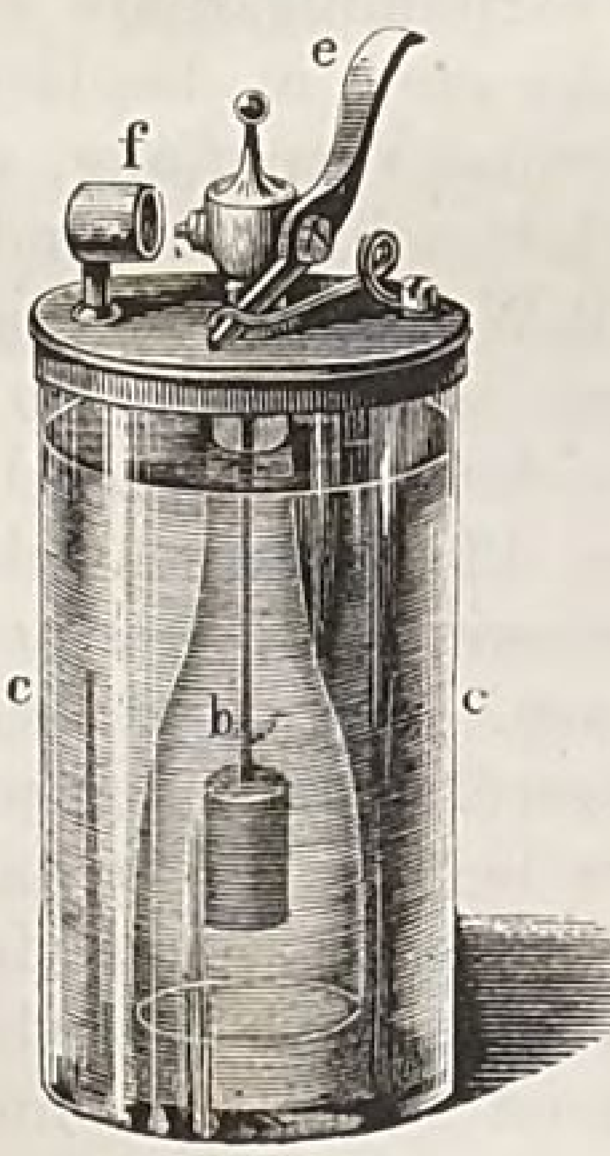


Fig. 97.



Es war Döbereiner, welcher im Jahre 1824 die so merkwürdige Wirkung des schwammigen Platins entdeckte und auf dieselbe die bekannte, nach ihm benannte Zündmaschine gründete, Fig. 97. Ein hohes Glasgefäss *cc* enthält verdünnte Schwefelsäure; in dieser befindet sich eine Glasglocke *b*, welche oben am übergreifenden Deckel des Gefässes in einer mit einem Hahne versehenen Metallfassung befestigt ist, und in welcher an einem starken Drahte ein durchbohrter Cylinder von Zink (ein Zinkblock) hängt. Oeffnet man den Hahn durch Niederdrücken des Hebels *e*, so wird durch den Druck der Flüssigkeit die Luft aus der Glocke getrieben und die Säure kommt mit dem Zink in Berührung. Es erfolgt nun die Entwickelung von Wasserstoffgas, das sich, nachdem der Hahn wieder geschlossen worden, in der Glocke ansammelt und die Säure so weit verdrängt, dass das Zink über derselben sich befindet, die Gasentwickelung also aufhört. Oeffnet man nunmehr den Hahn wieder, so strömt Wasserstoffgas aus, trifft den in *f* befindlichen Platinschwamm und wird von diesem entzündet. Es ist immer zweckmässig, bei dem erstmaligen Ausströmen des Wasserstoffgases ein Stückchen starkes Papier vor den Platinschwamm zu halten, damit der Gasstrom das Platin nicht treffen kann; es könnte nämlich neben Wasserstoffgas noch Luft in der

Glocke vorhanden sein, und in Folge davon durch das Platin eine heftige Explosion veranlasst werden.

Die Reibzündhölzer haben bekanntlich diese interessante Zündmaschine so gut wie verdrängt. Sie zeigt nämlich den Uebelstand, dass der Platinschwamm allmälig von seiner zündenden Kraft einbüsst, namentlich in Zimmern, wo geraucht wird und wo sich Staub auf den Schwamm ablagert. Der Tabacksrauch enthält Ammoniakgas, das die Zündkraft vernichtet; der Staub bildet allmälig einen Ueberzug auf dem Platin. Die für die Zündmaschine anzuwendende Schwefelsäure und das Zink müssen rein sein, es darf dem Wasserstoffgase nicht Schwefelwasserstoffgas und Arsenwasserstoffgas beigemengt sein, denn auch diese vernichten die Zündkraft des Platins.

Bringt man Platinschwamm in Knallgas, so wird er glühend und macht das Knallgas augenblicklich explodiren. Lässt man z. B. in die Fig. 91 und 92 abgebildete Verpuffungsröhre durch das Quecksilber hindurch ein Stückchen Platinschwamm in das Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas treten, so erfolgt Verpuffung, wie durch den elektrischen Funken. Macht man aus Platinschwamm und einer reichlichen Menge reinen Thons (Pfeifenthon) mit Wasser einen Teig, formt aus diesem kleine Kugeln und glüht diese aus, so veranlassen dieselben die allmälige chemische Vereinigung der beiden Gase, ohne dass Verpuffung stattfindet, weil in ihnen das wirksame Platin durch einen unwirksamen Körper gleichsam verdünnt ist, die freiwerdende Wärme nicht ausreicht, die Kugel zu lebhaftem Glühen zu erhitzen. Man kann sich zu diesem Versuche ebenfalls der erwähnten Verpuffungsröhre bedienen und darf dann eine grössere Menge der Gase in die Röhre bringen, man kann aber auch eine weitere Röhre anwenden. Ist die Menge des Thons in den Kugeln nicht gross genug, so werden sie glühend und es tritt dann Verpuffung ein. Sind solche Kugeln indess hinreichend klein, oder nimmt man ein kleines Stück einer Kugel, so erfolgt auch dann die Verpuffung nicht; das Quecksilber, auf welchem die Kugel oder das Kugelstück schwimmt, leitet die Wärme hinreichend ab. Man bemerkt dabei bisweilen, dass der platinhaltige Thon glühend wird, aber nicht hinreichend stark glühend, um die Verpuffung, Entzündung, herbeizuführen. Durch längeres Liegen an der Luft verlieren die Kugeln ihre Wirksamkeit, aber durch Ausglühen in der Spiritusflamme werden sie wieder wirksam. Unmittelbar nach dem Ausglühen sind sie höchst wirksam, deshalb mit Vorsicht zu benutzen.

Wenn man berücksichtigt, dass der Platinschwamm in dem Knallgase oder in dem Strome Wasserstoffgas (siehe oben) erst durch den Process der chemischen Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs glühend wird und dann, weil er glühend geworden, die Verpuffung des Knallgases oder die Entzündung des Wasserstoffgases veranlasst, so leuchtet ein, dass der Platinschwamm, wie gesagt, schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Feuererscheinung zu wirken vermag. Am deutlichsten zeigen dies aber die Kugeln aus platinhaltigem Thon, welche bei dem geeigneten Verhältnisse zwischen Platin und Thon gar nicht zum Glühen kommen, keine Verpuffung veranlassen. Deshalb ist der Versuch mit denselben so wichtig.

Die Wirkung des Platinschwamms und der Platinthonkugeln ist eben so wenig wie die des elektrischen Funkens auf das reine Gemenge aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas beschränkt, sondern sie

äussert sich auch, wenn das eine oder andere der beiden Gase im Ueberschusse vorhanden ist, oder wenn den beiden Gasen fremde Gase, z. B. Stickstoffgas, beigemengt sind. Die Wirkung der Platinthonkugeln geht sogar weiter als die des elektrischen Funkens, d. h. dieselben wirken noch vereinigend auf Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in einem Gasgemenge, in welchem der elektrische Funken die Vereinigung nicht mehr herbeizuführen vermag. Je mehr sich übrigens das Verhältniss der beiden Gase von dem Verhältnisse 2 : 1 entfernt, oder je grösser die Menge vorhandener fremder Gase ist, desto reicher an Platin müssen die Kugeln sein, desto weniger hat man aber auch ein lebhaftes Erglühen und eine Explosion oder Verpuffung in Folge davon zu befürchten.

Faraday erkannte zuerst, dass die besprochene Wirkung des Platins nicht ausschliesslich dem fein zertheilten Metalle zukomme, nicht durch schwammige, poröse Beschaffenheit des Metalls bedingt sei; er beobachtete, dass eine Platte von Platin, wenn ihre Oberfläche den höchsten Grad von Reinheit zeigt, die Verbindung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas unter den nämlichen Erscheinungen, wie sie der Platinschwamm hervorruft, veranlassen kann, dass der schwammige Zustand des Platins aber die Wirkung erhöht. Feiner Platindraht entzündet einen Strom Wasserstoffgas, wenn er, gelinde erwärmt, in denselben gebracht wird, wie es der Platinschwamm thut. Jacobi hat sogar gefunden, dass Platinplatten, welche sich unter Wasser befinden, das Knallgas, was über dem Wasser sich befindet, zu Wasser verdichten. Es verschwindet z. B. das durch Zersetzung des Wassers in einem Voltameter erhaltene Gas wieder, wenn es längere Zeit über den Platinplatten stehen bleibt. Poggendorff hat dies bestätigt [1]).

Die Art und Weise der Wirkung des Platins ist bis jetzt noch nicht auf genügende Weise erklärt. De la Rive [2]) nahm an, das Platin überziehe sich beim Zusammentreffen mit Sauerstoff oder Luft mit einer dünnen Oxydschicht, welche dann durch Wasserstoff sogleich reducirt werde, um sich sofort von Neuem zu bilden. Die durch diese abwechselnde Oxydation und Reduction entwickelte Wärme sollte dann unter günstigen Umständen das Erglühen des Platins bewirken. Wahrscheinlicher ist es aber, dass umgekehrt Wasserstoff von Platin absorbirt, resp. auf der Oberfläche verdichtet wird (vgl. S. 128) und die gesteigerten Affinitäten dieses verdichteten Wasserstoffs die Vereinigung mit Sauerstoff und als Folge davon das Erglühen des Platins verursachen. Vielleicht spielt hierbei auch das Vermögen des Platins, Sauerstoff in Ozon zu verwandeln, eine Rolle (vgl. S. 80).

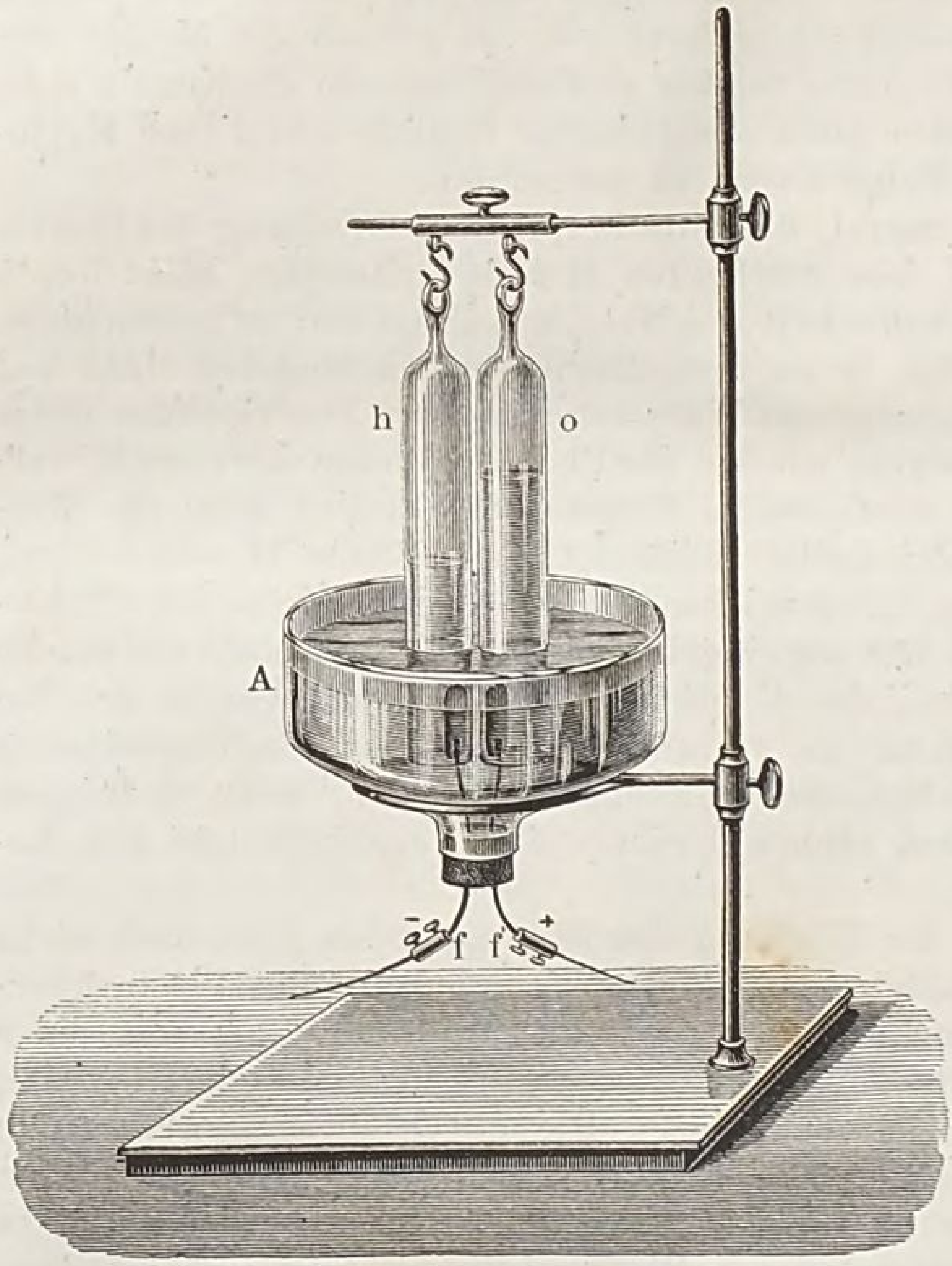
Ebenso wie durch die Synthese lässt sich auch durch die Zerlegung des Wassers zeigen, dass es aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff besteht. Diese Zerlegung geschieht mittelst des elektrischen Stroms. Da das Wasser selbst den elektrischen Strom sehr schlecht leitet, so wird dasselbe zweckmässig mit etwa $^{1}/_{12}$ seines Gewichtes Schwefelsäure versetzt.

Fig. 98 (a. f. S.) zeigt einen einfachen Apparat, um die Zersetzung auszuführen. Von den beiden, durch den Tubulus des Gefässes *A* hindurchgehenden Platindrähten, die in dünnen Platten endigen, steht der eine mit dem posi-

[1]) Pogg. Ann. **70**, 105 und 201. — [2]) Pogg. Ann. **46**, 489.

tiven, der andere mit dem negativen Pole einer galvanischen Batterie in Verbindung. Ueber beiden Poldrähten befinden sich graduirte Röhren, mit demselben sauren Wasser gefüllt, das in dem Glasgefässe enthalten ist. An dem positiven Pole tritt Sauerstoffgas, am negativen Pole Wasserstoffgas auf. Da das Sauerstoffgas löslicher in der Flüssigkeit ist als das Wasserstoffgas und sich am positiven Pol stets etwas Ozon (S. 84) bildet, das specifisch schwerer als Sauerstoff ist, so resultirt unter gewöhnlichen Umständen etwas weniger als 1 Vol. Sauerstoffgas auf 2 Vol. Wasserstoffgas. Bei Anwendung von heissem Wasser wird die Bildung von Ozon vermieden und das Volumverhältniss der Gase nähert sich mehr dem geforderten. Ein anderer sehr zweckmässiger Apparat zur Wasserzersetzung ist von A. W. Hofmann beschrieben. Die dreischenklige U-Röhre, Fig. 99, deren längerer Schenkel an seinem Ende zu einer Kugel erweitert ist, wird bei geöffneten Hähnen mit Wasser, dem wie vorher $^1/_{12}$ seines Gewichts Schwefelsäure zugesetzt ist, gefüllt und die in das U-Rohr eingeschmolzenen Platindrähte mit den Poldrähten einer aus mehreren (mindestens vier) Elementen bestehenden Bunsen'schen Batterie verbunden. Erst nachdem die entwickelten Gase einige Zeit ausgeströmt sind und das Wasser mit diesen sich gesättigt hat, werden die Hähne geschlossen und so die Gase in den Hahnrohren gesammelt. Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass sich, nachdem auf das Volumverhältniss in der Vorlesung aufmerksam gemacht ist, der Wasserstoff nach Oeffnen des betreffenden Hahnes durch seine Brennbarkeit, der Sauerstoff durch die Entflammung eines glimmenden Spahns als solcher charakterisiren lässt. Auch die Gegenwart des Ozons lässt sich leicht nachweisen, indem man ein Jodkaliumstärkepapier in das ausströmende Sauerstoffgas bringt; das Papier wird augenblicklich gebläut. Ein von Buff construirter Apparat zur Elektrolyse des Wassers ist schon früher bei Ozon Seite 84 abgebildet und beschrieben.

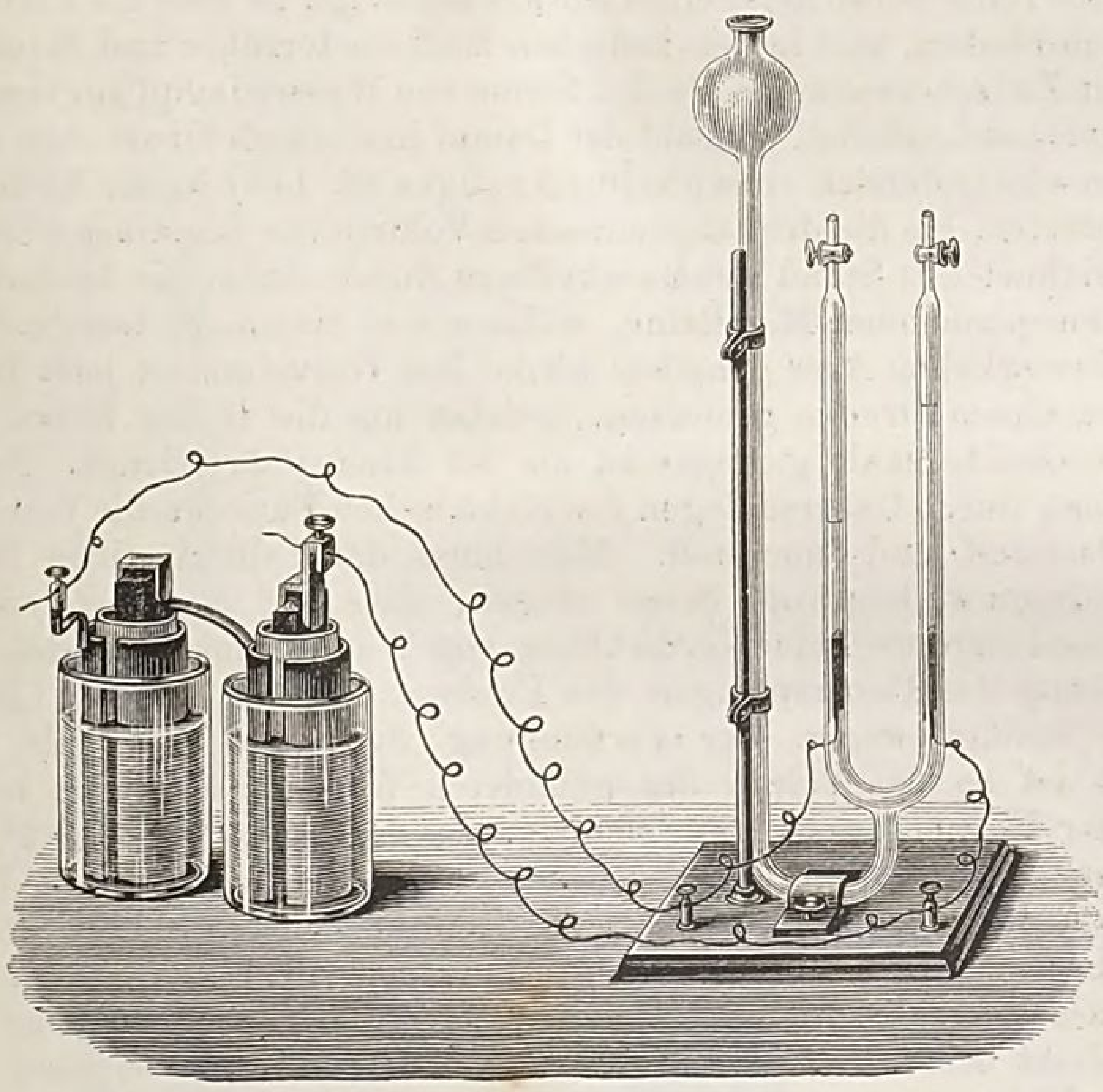
Fig. 98.



Wie oben gesagt, wies Gay-Lussac zuerst mit Sicherheit nach, dass

sich 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff zu Wasser vereinigen. Gay-Lussac zeigte auch zuerst, dass bei dieser Vereinigung 2 Vol. Wasserdampf entstehen. Er bestimmte das specifische Gewicht des Wasserdampfs

Fig. 99.



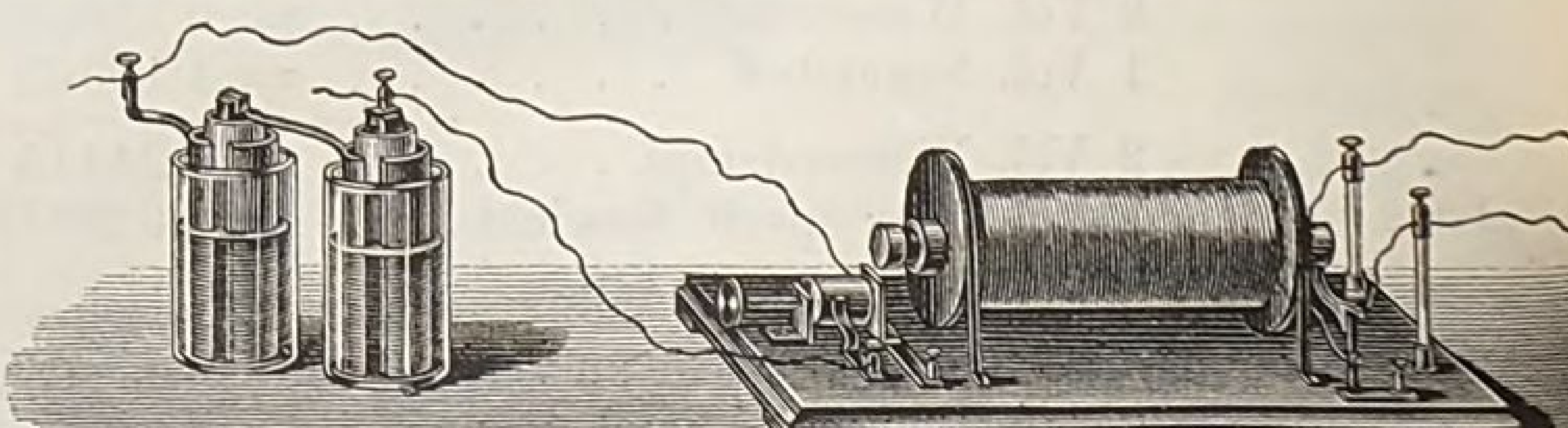
und fand es gleich 0·6235, während es sich nach der obigen Annahme zu 0·622075 berechnet. Es sind nämlich

	2 Vol. Wasserstoff	=	0·13852
	1 Vol. Sauerstoff	=	1·10563
	2 Vol. Wasserdampf	=	1·24415
also	1 Vol. oder specif. Gewicht . .	=	0·622075.

Um die Contraction von 3 Volum des Gasgemisches auf 2 Volum Wasserdampf durch einen Versuch zu veranschaulichen, ist es nothwendig, das Volum der elementaren Wasserbestandtheile mit dem des gebildeten Wassers unter Bedingungen zu vergleichen, unter denen sich der Wasserdampf wie ein wahres Gas verhält. Es ist dies entweder dadurch möglich, dass man die Vereinigung der Gase unter gewöhnlichem Druck bei einer Temperatur, die höher als der Siedepunkt des Wassers ist, oder bei der Temperatur des siedenden Wassers unter vermindertem Atmosphärendruck vor sich gehen lässt. Letzteres Princip hat A. W. Hofmann bei dem Fig. 100 (a. f. S.) abgebildeten Apparat benutzt. An einer etwa 1 m langen und 10 bis 12 mm weiten Eudiometerröhre sind von dem geschlossenen Ende an drei gleich grosse Volume (von etwa 15 cm Länge) abgemessen und durch in das Glas eingebrannte schwarze Streifen oder einfacher durch übergeschobene Kautschukringe bezeichnet. Die Röhre wird in der früher

angegebenen Weise mit luftfreiem Quecksilber gefüllt, in einer vollkommen mit Quecksilber gefüllten Cylinderwanne umgestülpt und vermittelst eines Stativs in verticaler Stellung befestigt. Das Quecksilber sinkt dann in der Röhre auf Barometerhöhe herab. Um den oberen Theil der Eudiometerröhre wird eine weitere Glasröhre vermittelst eines Korkes befestigt, so dass die Platinenden zugänglich bleiben, und in den zwischen Eudiometerröhre und Mantelröhre gebildeten Zwischenraum ein starker Strom von Wasserdampf aus einem kleinen Dampfkessel geleitet. Sobald der Dampf in starkem Strom oben austritt, lässt man elektrolytisch entwickeltes Knallgas (S. 116) in die Eudiometerröhre eintreten, bis die drei abgemessenen Volume von dem Gase erfüllt sind, und bezeichnet den Stand des Quecksilbers durch einen, die äussere Röhre federnd umspannenden Metallring, welcher von einem an dem Stative auf und ab beweglichen Arm gehalten wird. Das Gasvolum ist jetzt bei 100^0 und unter einem Drucke gemessen, welcher um die in der Röhre schwebende Quecksilbersäule geringer ist als der Atmosphärendruck. Nun veranlasst man durch Ueberschlagen des elektrischen Funkens die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff. Man muss dabei durch einen lose aufgelegten Baumwollenpfropf Sorge tragen, dass auf der äusseren Kuppe der Eudiometerröhre keine Verdichtung von Wasser eintritt, welche durch Nebenleitung das Ueberspringen des Funkens hindern könnte. Die Vereinigung erfolgt wegen der Verdünnung der Gase ohne alle Gefahr. Zunächst ist so das Volum des gebildeten Wassergases nicht mit dem Volum der Elementargase vergleichbar, da der Druck um die über dem Metallringe aufgestiegene Quecksilbersäule sich vermindert hat. Es wird deshalb die Röhre so weit in die Cylinderwanne eingesenkt, wobei etwas Quecksilber ausfliesst, bis die Kuppe der Quecksilbersäule wieder wie zu Anfang des Versuchs mit dem unverrückt gebliebenen Metallringe gleichsteht. Jetzt beobachtet man, dass das Volum des Wassergases $^2/_3$ von dem der Elementargase beträgt, dass Contraction von 3 Vol. zu 2 Vol. eingetreten ist.

Fig. 100.



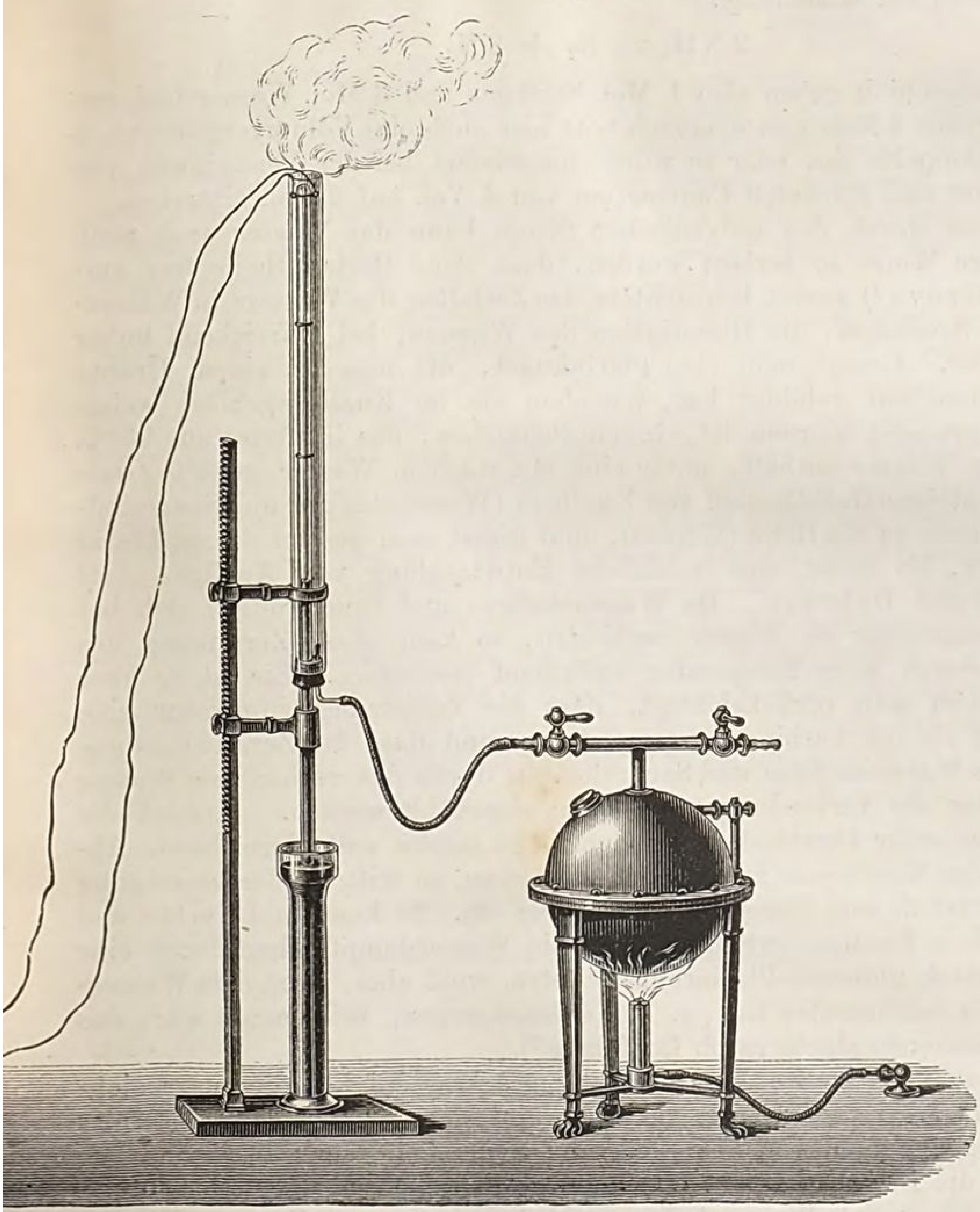
Drücken wir den bei der Wasserbildung vor sich gehenden Process durch eine Gleichung in der Weise aus, dass wir nur mit Molecülen rechnen, so sehen wir, dass die Anzahl der Molecüle vor und nach der Vereinigung sich ebenfalls wie 3 zu 2 verhält:

$$\underbrace{O_2 + 2\,H_2}_{3\ \text{Mol.}} = \underbrace{2\,H_2O}_{2\ \text{Mol.}}$$

Auf dieser Verminderung der Anzahl der Molecüle beruht die Contraction. Die Gase bestehen aus einer sehr grossen Anzahl sich

geradelinig fortbewegender Molecüle, deren Grösse im Verhältniss zu ihrer gegenseitigen Entfernung eine verschwindend kleine ist. Deshalb ist der Raum, den ein Gas einnimmt, nur abhängig von der Anzahl der

Fig. 100.



vorhandenen Molecüle, nicht aber von deren Grösse. Bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff nimmt aber, wie wir gesehen, die Anzahl der Molecüle ab, mithin muss in demselben Verhältniss Raumverminderung eintreten.

Wir erfahren daher einfach, ob zwei Gase sich mit oder ohne Contraction vereinigen aus der Umsetzungsgleichung. Wasserstoff und Chlor vereinigen sich zu Chlorwasserstoff nach der Gleichung:

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl.$$

Aus einem Molecül Chlor und einem Molecül Wasserstoff entstehen zwei Molecül Salzsäure, die Anzahl der Molecüle vor und nach der Vereinigung ist also gleich, es tritt keine Contraction ein. Eine Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff, das Ammoniak, hat die Formel NH_3 und zerfällt nach der Gleichung:

$$2\,NH_3 = N_2 + 3\,H_2.$$

2 Mol. Ammoniak geben also 1 Mol. Stickgas und 3 Mol. Wasserstoff, aus 2 Mol. werden 4 Mol. und demnach tritt hier auch eine Volumvergrösserung um das Doppelte ein, oder es würde umgekehrt bei der Vereinigung von Wasserstoff und Stickstoff Contraction von 4 Vol. auf 2 Vol. eintreten.

Ausser durch den galvanischen Strom kann das Wasser auch noch auf andere Weise so zerlegt werden, dass seine Bestandtheile frei auftreten. Grove [1]) zuerst beobachtete das Zerfallen des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff, die Dissociation des Wassers, bei hinreichend hoher Temperatur. Bringt man eine Platinkugel, die man an einem Drahte durch Schmelzen gebildet hat, nachdem sie im Knallgasgebläse weissglühend gemacht worden ist, in ein Schälchen, das luftfreies auf 93° C. erwärmtes Wasser enthält, unter eine mit solchem Wasser gefüllte Glasröhre, so steigen Gasbläschen von Knallgas (Wasserstoffgas und Sauerstoffgas) in dieser in die Höhe (Grove), und giesst man geschmolzenes Platin in Wasser, so findet eine reichliche Entwickelung von Knallgas statt (Deville und Debray). Da Wasserstoffgas und Sauerstoffgas sich bei hoher Temperatur zu Wasser verbinden, so kann diese Zersetzung des Wassers durch hohe Temperatur auffallend erscheinen. Sie ist es aber nicht, wenn man berücksichtigt, dass die Zersetzungstemperatur eine höhere ist als die Verbindungstemperatur, und dass die Zersetzungsproducte, das Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, durch das vorhandene Wasser rasch unter die Verbindungstemperatur abgekühlt werden. Erfolgt die Zersetzung unter Umständen, bei denen die rasche und hinreichende Abkühlung des Knallgases nicht stattfinden kann, so tritt Wiedervereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Wasser ein. So konnten Deville und Debray kein Knallgas erhalten, wenn sie Wasserdampf allein durch eine äusserst stark glühende Platinröhre leiteten, wohl aber, wenn dem Wasserdampfe ein indifferentes Gas, z. B. Kohlensäuregas, beigemengt war, das die Zersetzungsproducte rasch fortführte [2]).

Die quantitative Zusammensetzung des Wassers hat die ausgezeichnetsten Chemiker beschäftigt, aus ihr ergibt sich das Gewichtsverhältniss der Atomgewichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs, und diese sind die Basis für die Berechnung der Mischungsgewichte der übrigen Elemente.

Da sich 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas zu Wasser vereinigen, so wird natürlich das Gewichtsverhältniss, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser enthalten sind, durch das Gewicht von 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas ausgedrückt. Die specifischen Gewichte der beiden Gase sind die Gewichte gleicher Volumina der beiden Gase. Aus den genauen Bestimmungen von Regnault ergab sich nun, wie wir früher gesehen, dass wenn Wasserstoff = 1, das specifische Gewicht des Sauerstoffs = 15·96 ist, und folglich besteht das Wasser aus

[1]) Pogg. Ann. 76, 477. [2]) Chem. Centr. 1863, 529.

2 Thln. Wasserstoff und 15·96 Thln. Sauerstoff. Die procentische Zusammensetzung ist also:

Sauerstoff	88·864
Wasserstoff	11·136
	100·000

Die Darstellung der Gase in vollkommen reinem Zustande und das Wägen derselben hat so grosse Schwierigkeiten, dass die Genauigkeit der durch Wägung ermittelten specifischen Gewichte der Gase nie über jeden Zweifel erhaben ist. Es war daher von grosser Wichtigkeit, die procentische Zusammensetzung des Wasserstoffs durch directe Gewichtsanalyse zu controliren. Das dabei angewandte Verfahren, welches die Bürgschaft grosser Genauigkeit in sich trägt, ist folgendes.

Es ist Seite 126 gezeigt worden, dass Kupferoxyd beim Erhitzen in einem Strome Wasserstoffgas zu metallischem Kupfer wird, reducirt wird, wie man sagt, indem sich sein Sauerstoff mit dem Wasserstoffe zu Wasser verbindet. Nimmt man nun zu dieser Reduction eine gewogene Menge des Oxyds, wägt man nach der Reduction das Kupfer, ermittelt man also den Gewichtsverlust, den das Oxyd erlitten hat, und wägt man auch die Menge des entstandenen Wassers, so sind alle Daten zur Berechnung der Zusammensetzung des Wassers vorhanden. Der fragliche Gewichtsverlust ist die Menge des Sauerstoffs in dem entstandenen Wasser, und zieht man das Gewicht des Sauerstoffs von dem Gewichte des erhaltenen Wassers ab, so entspricht der Unterschied der Menge des Wasserstoffs.

Berzelius und Dulong [1]) waren es, welche zuerst (1820) das Gewichtsverhältniss der beiden Bestandtheile des Wassers auf angegebene Weise ermittelten. Die Resultate von drei Versuchen waren:

	Gewichtsverlust des Kupferoxyds.	Gebildetes Wasser.
1.	8·051	9·052
2.	10·832	12·197
3.	8·246	9·270

Daraus ergibt sich die procentische Zusammensetzung des Wassers zu:

	1	2	3	Mittel
Sauerstoff	88·942	88·809	88·954	88·90
Wasserstoff	11·058	11·191	11·046	11·10

Das Mittel dieser Zahlen stimmte allerdings mit dem oben berechneten sehr gut überein, dennoch aber glaubte Dumas [1]), dass eine Wiederholung der Versuche nöthig sei, da erstens die Uebereinstimmung der Versuchsresultate unter einander keine besondere war, anderseits Berzelius und Dulong gewisse Vorsichtsmaassregeln ausser Acht gelassen

[1]) Ann. chim. phys. **15**, 386. — [2]) Ann. chim. phys. (3) **8**, 189; J. pr. Chem. **26**, 449.

hatten. Dieselben hatten das Gewicht des gebildeten Wassers und des verbrauchten Sauerstoffs nicht auf den luftleeren Raum reducirt und vielleicht auch auf das Trocknen des Wasserstoffs nicht genügend Sorgfalt verwandt. Ebenso waren die angewandten Gewichtsmengen zu klein.

Deshalb unternahm Dumas im Jahre 1842 eine Wiederholung dieser Versuche unter Anwendung aller erdenklichen Vorsichtsmaassregeln. Die gebildete Menge Wasser war im Mittel 49·76 g, in einem Fall sogar 85·96 g. Im Ganzen erhielt er bei seinen 19 Versuchen aus 840·161 g Sauerstoff 945·439 g Wasser. Daraus ergibt sich die procentische Zusammensetzung des letzteren zu:

Sauerstoff	88·864
Wasserstoff	11·136
	100·000

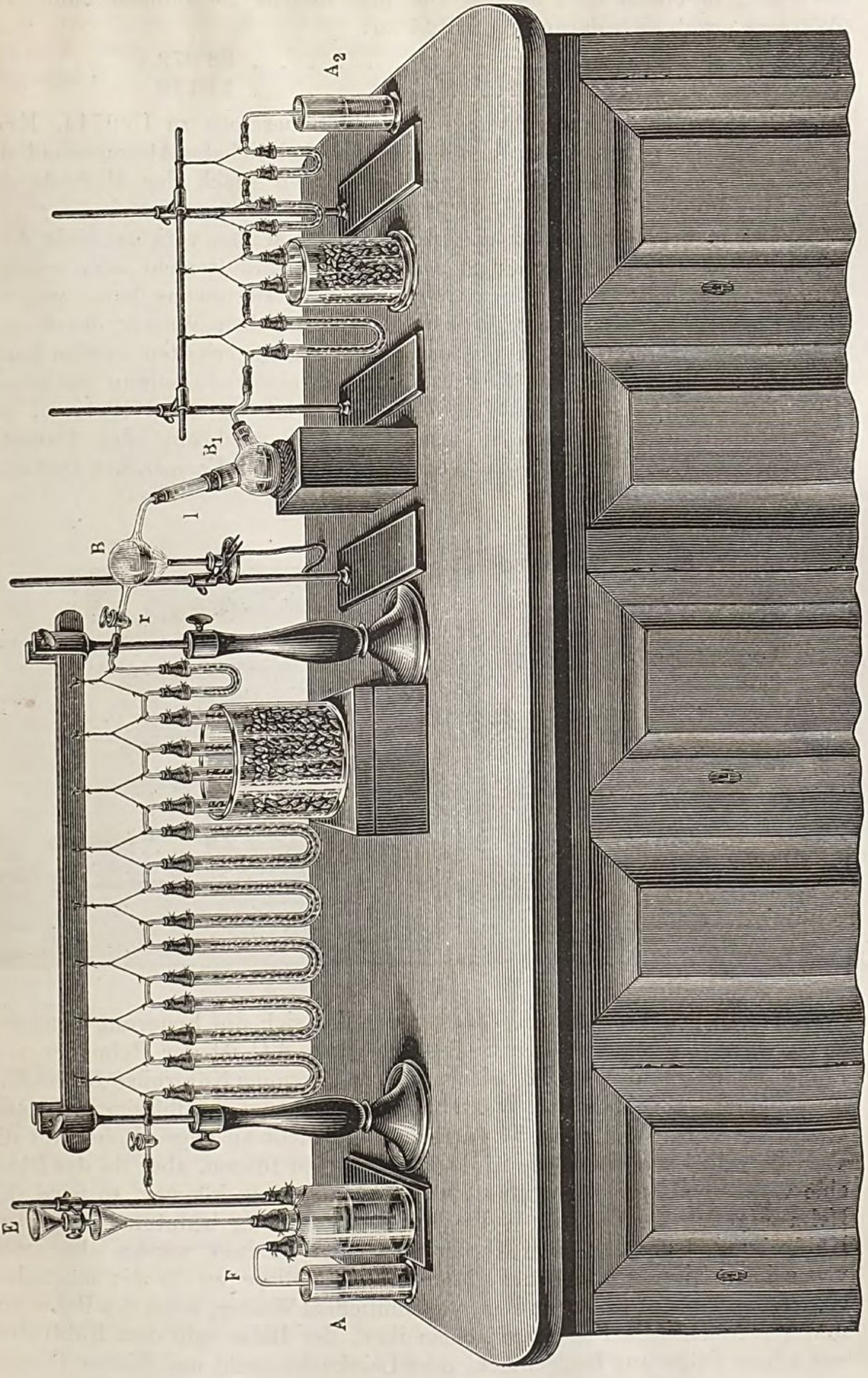
oder 2 Gewichtstheile Wasserstoff sind im Wasser mit 15·9608 Sauerstoff verbunden. Diese Zahlen sind mit den aus dem specifischen Gewicht der Gase berechneten völlig identisch.

Der Apparat, den Dumas zu seinen Versuchen anwandte, ist in Fig. 101 abgebildet. F ist ein Wasserstoffentwickelungsapparat, in welchen aus E Schwefelsäure hineintropft. A ist ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss, in welchem das Sicherheitsrohr des Entwickelungsapparats eintaucht. Der Wasserstoff passirt nach einander acht Rohre, von welchen 1 Glasscherben enthält, die mit Bleinitrat benetzt sind (Schwefelwasserstoff), 2 Glasscherben, die mit Silbersulfat benetzt sind (Arsenwasserstoff), 3 zur Hälfte mit Bimsstein gefüllt ist, der mit Kalilauge getränkt wurde, zur anderen Hälfte festes Aetzkali enthält (Kohlensäure, schweflige Säure), 4 und 5 festes geschmolzenes Aetzkali, 6 und 7 Bimsstein mit Phosphorsäureanhydrid gemischt enthält (Feuchtigkeit). Diese beiden Röhren sind mit einer Kältemischung umgeben. Das achte Rohr enthält ebenfalls Phosphorsäureanhydrid und ist genau gewogen. Der Wasserstoff tritt dann in das aus schwer schmelzbarem Glase bestehende kugelförmige Gefäss B, in welchem aufs sorgfältigste getrocknetes Kupferoxyd enthalten ist. Das Kupferoxyd wurde in dem Wasserstoffstrom zur dunklen Rothgluth erhitzt. Das gebildete Wasser condensirt sich zum grössten Theil in B_1, der Rest wird von den mit geschmolzenem Aetzkali (9) und Phosphorpentoxyd (10, 11, 12) gefüllten Röhren zurückgehalten. Rohr 10 ist mit einer Kältemischung umgeben. Das Gefäss B, die Vorlage B_1 und die Rohre 9, 10, 11 wurden aufs Genaueste vor und nach dem Versuche gewogen. Dass der Wasserstoff vollkommen trocken war, ergab sich daraus, dass Rohr 8 keine Gewichtszunahme zeigte. Nach vollendeter Reduction des Kupferoxyds wurde bis zum völligen Erkalten Wasserstoff eingeleitet, dann der ganze Apparat mit trockener, reiner Luft gefüllt und nun die Wägungen ausgeführt.

L. Erdmann und F. Marchand[1]) haben ebenfalls in dieser Weise, wenn auch mit einem weniger complicirten Apparat, die Zusammensetzung des Wassers untersucht. Sie stellten acht Versuche an, und erhielten dabei im Ganzen ungefähr 500 g Wasser, bei jedem Versuch nicht unter

[1]) J. pr. Chem. 26, 461.

Fig. 101.



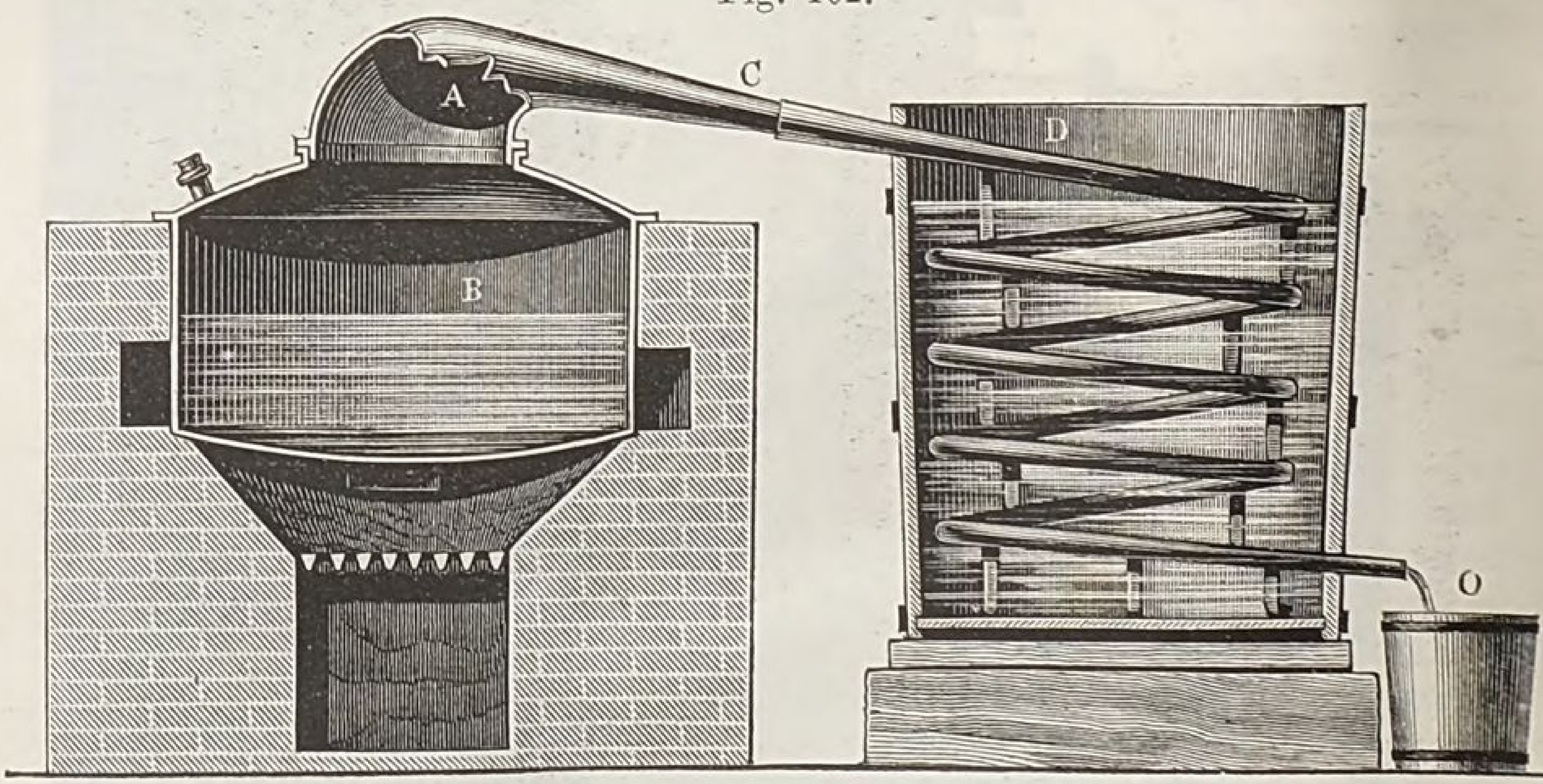
35 g und in einem über 94 g. Die procentische Zusammensetzung des Wassers ergab sich daraus im Mittel zu:

Sauerstoff	88·872
Wasserstoff	11·128

Daraus berechnet sich das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 15·9744. Erdmann und Marchand betrachten als wahrscheinlichstes Atomgewicht des Sauerstoffs nach ihren und Dumas' Versuchen (nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet) 16·0024.

Das in der Natur in so ausserordentlicher Menge vorkommende Wasser ist zwar niemals vollkommen rein, sondern enthält mehr oder weniger von den löslichen Substanzen, mit denen es in Berührung kam, wie wir später sehen werden; aber da aus dem natürlichen Wasser durch eine sehr einfache Operation vollkommen reines Wasser erhalten werden kann, so hat man nie nöthig, das Wasser für irgend eine Verwendung aus seinen Bestandtheilen darzustellen. Diese Operation ist die Destillation, die Verwandlung des Wassers in Dampf und Verdichtung des Dampfes zu Wasser. Fig. 102 zeigt eine von den zahlreichen Formen der Destillir-

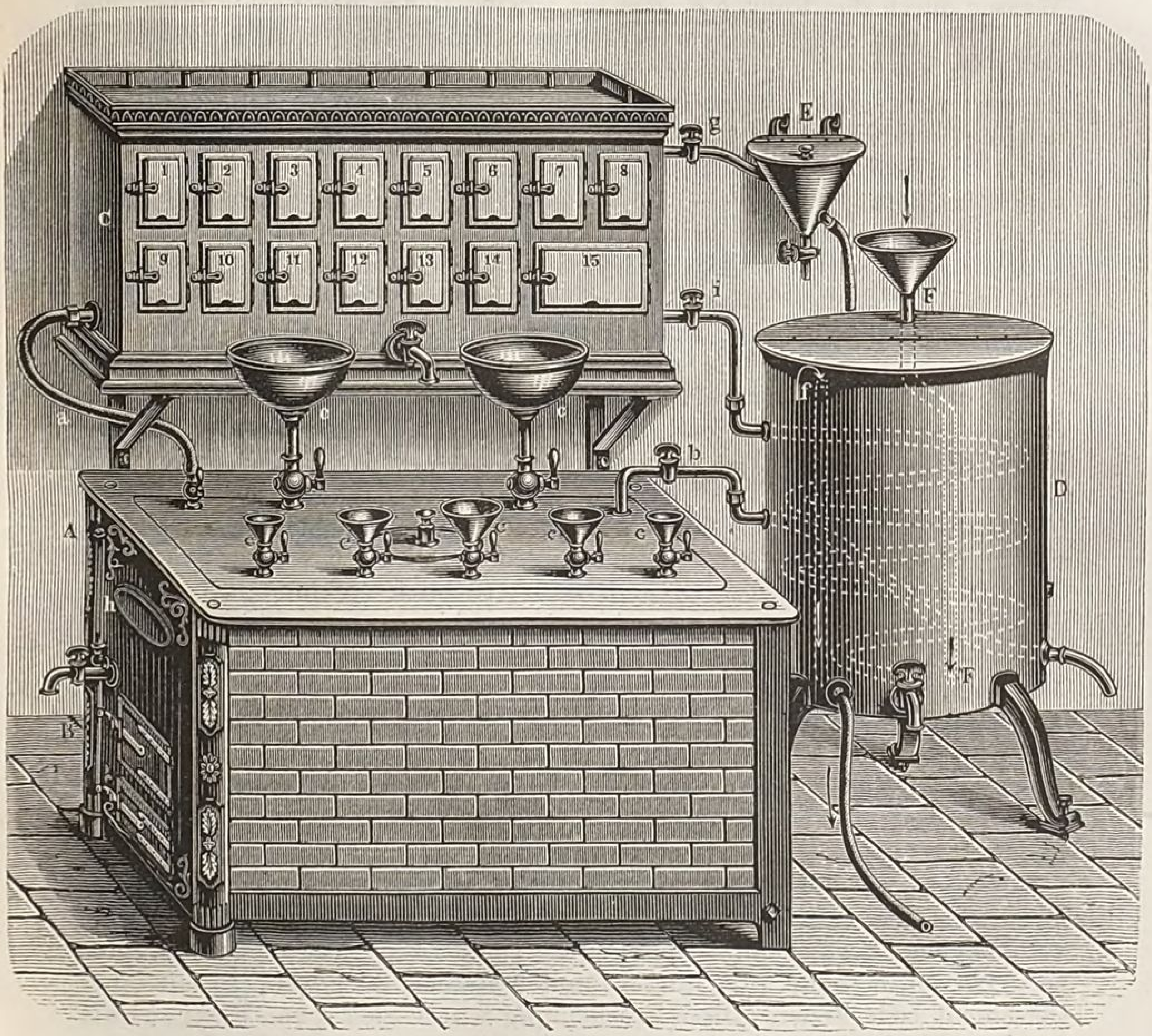
Fig. 102.



apparate. *B* ist die kupferne Blase, unter der sich die Feuerung befindet; in ihr wird das Wasser zum Sieden erhitzt. *AC* ist der Helm, er verbindet die Blase mit dem in kaltem Wasser liegenden Kühlrohre *D* (Schlangenrohr), in welchem der Wasserdampf wiederum zu flüssigem Wasser verdichtet wird. Es genügt zwar schon ein nicht zu enges Rohr, um die Wasserdämpfe aus der Blase in das Kühlrohr zu führen, aber da die Blase eine weite Oeffnung haben muss, um sie reinigen zu können, so wird der Helm zugleich als Verschluss dieser weiten Oeffnung benutzt. Helm und Kühlrohr sind ebenfalls von Kupfer, bisweilen verzinnt, werden aber auch von reinem Zinn genommen. Man füllt die Blase zu $^3/_4$ mit möglichst reinem, namentlich geruchlosem, gewöhnlichem Wasser, setzt den Helm auf und verstreicht die Fugen zwischem ihm, der Blase und dem Kühlrohre mit einem Teige aus Roggenmehl oder Leinkuchenmehl und Wasser (einem Lutum; man lutirt), oder man verklebt die Fugen mit Papierstreifen, die

mit dem Teige bestrichen sind. Nach angezündetem Feuer beginnt die Destillation, sobald das Wasser siedet. Fig. 103 zeigt einen Destillirapparat, wie er jetzt in den meisten grösseren chemischen Laboratorien angewandt wird. *A* ist der mit der Feuerung *B* verbundene Dampfkessel,

Fig. 103.



welcher einen Abflusshahn und ein Wasserstandsrohr *h* besitzt. Der Dampf geht durch das Rohr *a* zunächst in den Blechkasten *C*, den er auf nahezu 100⁰ erhitzt und dann durch das Rohr *i* in das Schlangenrohr des Kühlfasses *D*. Der Blechkasten *C* enthält kleine Schränkchen (1 bis 15), welche zum Trocknen von Niederschlägen dienen, zugleich werden in ihm etwa durch den Dampf mitgerissene Wassertröpfchen zurückgehalten, so dass das in ihm verdichtete Wasser, welches man durch den unten angebrachten Hahn afliessen lassen kann, nicht ganz so rein ist, wie das in dem Kühlfass verdichtete. Durch das Rohr *b* kann man auch direct den Dampf in das Kühlfass treten lassen. Die Becken *c*, *c*, *c*.. dienen dazu, um Schalen darauf zu setzen, in welchen Flüssigkeiten, deren Temperatur 100⁰ nicht übersteigen darf, abgedampft werden sollen. Natürlich müssen

dann die unten angebrachten Hähne geöffnet werden. Der Trichter *E* hat doppelte Wandungen, innerhalb welcher bei geöffnetem Hahn *g* der Dampf einströmt, so dass eine zu filtrirende Flüssigkeit in dem Trichter heiss bleibt. Er dient hauptsächlich zur Filtration heisser concentrirter Lösungen oder leicht schmelzbarer Fette. Bei dem Kühlfass strömt das kalte Wasser durch das Rohr *FF*, das bis auf den Boden des Fasses führt, von unten ein, und das heisse emporsteigende Wasser läuft oben bei *f* ab.

Der zuerst übergehende, überdestillirende Theil des Wassers wird verworfen, weggegeben, weil er unrein ist, die gasförmigen Bestandtheile des angewandten Wassers enthält. Bei dem Apparat Fig. 103 lässt man diesen am besten durch das Rohr *b* übergehen und öffnet erst später den Hahn des Rohres *i*. Nachdem etwa drei Viertel des eingebrachten Wassers abdestillirt sind, unterbricht man die Destillation. Das so erhaltene vollkommen reine Wasser wird destillirtes Wasser genannt (*Aqua destillata*). Von den Vorsichtsmaassregeln, welche bei der Darstellung desselben befolgt werden müssen, und von der Prüfung auf seine Reinheit wird später die Rede sein.

Das Wasser ist geruchlos und geschmacklos; in dünnen Schichten erscheint es ungefärbt, in dickeren Schichten hat es, nach Bunsen, eine blaue Farbe. Das Absorptionsspectrum desselben ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. W. Vogel [1]) untersuchte dasselbe in der blauen Grotte von Capri, welche fast ausschliesslich durch Licht erleuchtet wird, welches durch Wasser hindurch gegangen. Das Roth war in demselben fast ganz verschwunden, das Gelb sehr erheblich verblasst, so dass die *D*-Linie kaum zu erkennen war, dagegen erschienen Grün, Blau und Indigo hell und die beiden Linien *E* und *b* flossen zu einem deutlichen dicken Absorptionsstreifen zusammen.

Das Wasser ist 773 mal dichter (schwerer) als atmosphärische Luft, von 0°; bei 15° C. ist es 819 mal dichter als Luft von derselben Temperatur. Die Dichte, das specifische Gewicht desselben wird bei der Angabe der Dichte, des specifischen Gewichtes, der starren und flüssigen Körper gleich 1 gesetzt.

Unter gewöhnlichen Umständen gefriert das Wasser, erstarrt das Wasser zu Eis, wenn es unter 0° C. und R. (32° F.) abgekühlt wird; bei vollkommener Ruhe kann es unter diese Temperatur erkältet werden, ohne zu gefrieren, besonders im luftverdünnten Raume, oder wenn es mit einer Oelschicht bedeckt ist. Diese Erscheinung wurde zuerst von Fahrenheit im Jahre 1714 beobachtet. Er erhitzte Wasser in einer Glaskugel, an welcher sich ein enges Rohr befand, bis zum Kochen und schmolz das Rohr während des Kochens zu. Das Wasser erstarrte dann bei einer Temperatur von — 10° noch nicht, sofort aber als er die Spitze des Rohres abbrach. Gay-Lussac übergoss Wasser in einem Reagensgläschen mit einer dünnen Oelschicht und beobachtete dann, dass dasselbe bis auf — 12 abgekühlt werden konnte, ohne zu erstarren. H. Schroeder [2]) fand, dass wenn Wasser in einem Kolben bis zum Sieden erhitzt und dann der Hals mit einem Baumwollenpfropfen verschlossen wird, dasselbe bei einer Temperatur von — 6 bis — 9° noch flüssig bleibt, beim Wegnehmen der Baumwolle aber sofort theilweise erstarrt, indem der zutretende Staub der Luft die Kry-

[1]) Pogg. Ann. **156**, 326. — [2]) Ann. Chem. Pharm **109**, 45.

stallisation einleitet. Despretz gelang es sogar, das Wasser in Thermometern bis zu — 20° C. flüssig zu erhalten. Ebenso zeigte Boussingault, dass Wasser in einem verschlossenen Stahlcylinder mehrere Tage lang einer Temperatur von — 24° ausgesetzt, nicht fror, indem eine im Cylinder enthaltene Stahlkugel frei beweglich blieb. In allen diesen Fällen steigt die Temperatur beim Erstarren plötzlich auf 0°.

Die Erscheinung der „Ueberschmelzung" zeigen ausser Eis noch viele Körper, d. h. sie lassen sich im flüssigen Zustand unter ihren Schmelzpunkt abkühlen. So kann man z. B. Phosphor, der bei 44° C. schmilzt, bis 24° flüssig erhalten, und Schwefel, der bei 110° erstarrt, kann bei ruhigem Abkühlen noch bei 20° flüssig bleiben. Am besten zeigt man die Erscheinung mit krystallisirtem, essigsaurem Natrium, $C_2H_3O_2Na + 3H_2O$ oder unterschwefligsaurem Natrium, $S_2O_3Na_2 + 5H_2O$. Man schmilzt diese Salze, mit wenig Wasser versetzt, in einem Kolben und lässt, nachdem der Hals mit Baumwolle verschlossen, ruhig erkalten. Das Salz bleibt vollständig flüssig, erstarrt aber sogleich, wenn man einen Krystall desselben Salzes hineinbringt, und erwärmt sich dabei bedeutend. Interessant ist noch die Angabe von Despretz, dass man auch durch sehr lebhafte Bewegung einer Flüssigkeit bewirken kann, dass sie weit unter dem Erstarrungspunkt noch flüssig bleibt.

Während bei der Ueberschmelzung das Erstarren des Wassers nur hinausgeschoben, der Schmelzpunkt des Eises aber nicht verändert wird, lässt sich durch verstärkten Druck dieser Schmelzpunkt wirklich erniedrigen. Die Veränderung des Schmelzpunktes der Körper durch Druck überhaupt wurde zuerst von J. Thomson und Clausius *a priori* aus der mechanischen Wärmetheorie abgeleitet und dann für Wasser von W. Thomson[1]), für Paraffin und Wallrath von Bunsen[2]), für Stearin, Wachs und Schwefel von Hopkins[3]) experimentell nachgewiesen. J. Thomson[4]) hätte berechnet, dass sich der Gefrierpunkt des Wassers bei einem Druck von n Atmosphären um n mal 0·0075 erniedrigen müsse. W. Thomson zeigte, dass bei einem Druck von 8·1 Atmosphären der Schmelzpunkt des Eises um 0·0575°, bei 16·8 Atmosphären um 0·1287° erniedrigt wird, während sich nach obiger Formel 0·061° und 0·126° berechnen. Mousson[5]) bewies, dass Eis bei einem Druck von 13 000 Atmosphären schon bei — 18° schmilzt. Ziehen sich die Körper beim Erstarren zusammen, so erhöht sich der Schmelzpunkt mit dem Druck. So schmilzt Schwefel, dessen Schmelzpunkt 110° ist, unter einem Druck von 519 Atmosphären bei 135·2° und unter einem Druck von 792 Atmosphären erst bei 140·5°. — Faraday hatte schon früher beobachtet, dass wenn man zwei Eisstücke unter 0° zusammenpresst, eine oberflächliche Schmelzung eintritt, und dass bei Verminderung des Druckes die beiden Klumpen zusammenfrieren. Er nannte diesen Vorgang Regelation. Nach Tyndall ist auch die Bildung und Bewegung der Gletscher hierauf zurückzuführen.

Unter gewöhnlichem Druck schmelzendes Eis hat stets eine unveränderliche Temperatur, daher wird diese als ein Fundamentalpunkt für die Thermometerscala benutzt.

Das Gefrieren des Wassers ist eine wirkliche Krystallisation; die

[1]) Phil. Mag. (3) **37**, 123. — [2]) Pogg. Ann. **81**. — [3]) Dingl. pol. J. **134**, 314. — [4]) Edinb. Trans. **16**; Jahresber. f. Chem. 1850, 47. — [5]) Pogg. Ann. **105**, 161.

Krystallform des Eises ist ein Rhomboëder, welches dem des isländischen Doppelspaths nahe gleich kommt. Die schönen sechsseitigen Sterne [1]) (Fig. 104 und 105), aus denen der Schnee besteht, lassen deutlich als

Fig. 104.

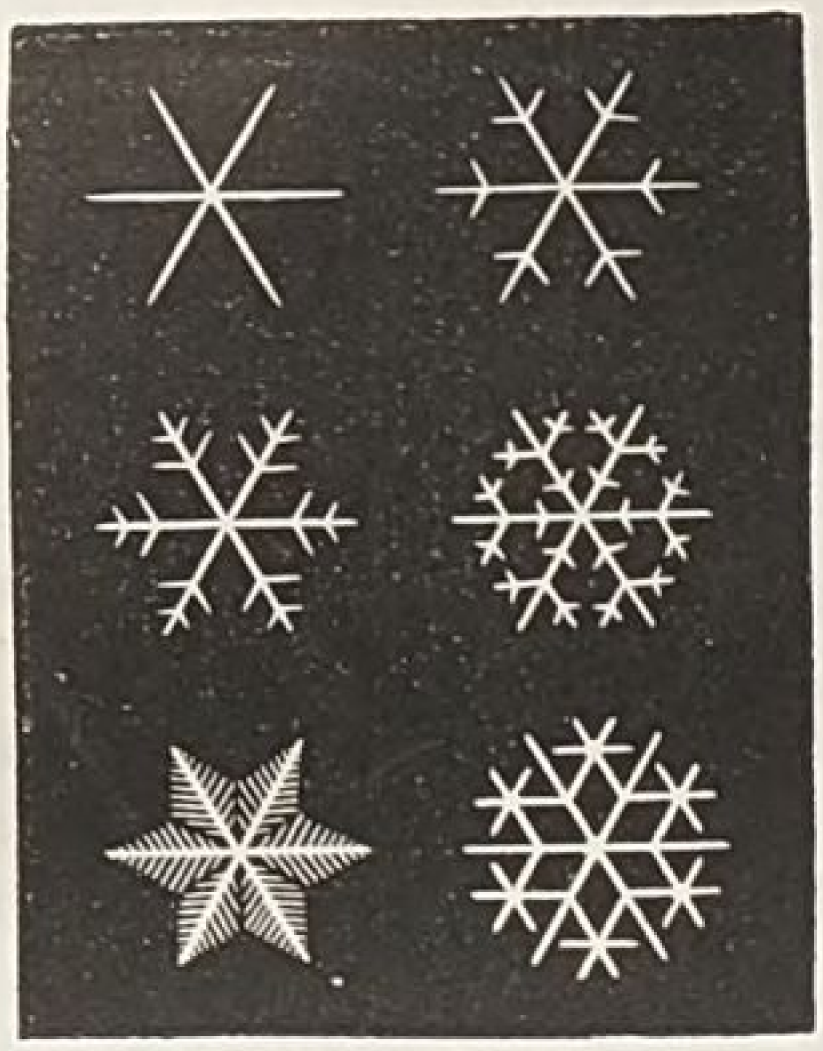
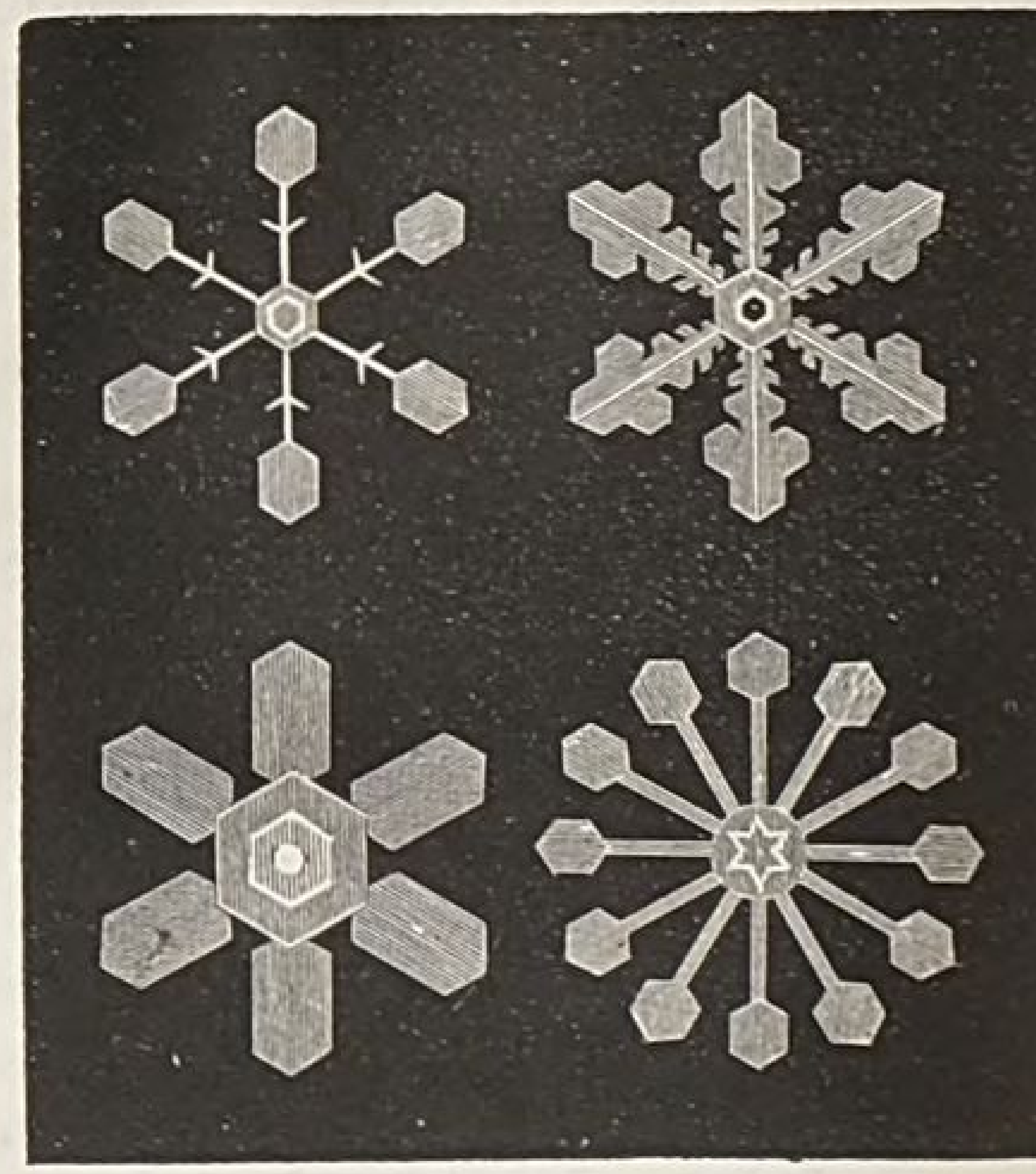


Fig. 105.



Grundform die sechsseitige Säule erkennen, und an den Eisblumen lassen sich die Winkel der Krystalle messen. Die Polkante von R. ist = 117° 23′, Galle fand aus der Berechnung optischer Erscheinungen in der Atmosphäre eine Pyramide, deren Mittelkante = 59° 21′. Das Eis hat wie das Wasser in dicken Schichten eine blaue Farbe (Gletscher). Es ist ein schlechter Wärmeleiter, Nichtleiter der Elektricität, wird aber durch Reiben elektrisch. Es ist für dunkele Wärmestrahlen vollkommen undurchlässig (adiatherman). Die Härte desselben ist = 1·5.

Wie andere Flüssigkeiten zieht sich das Wasser beim Erkalten zusammen, aber, abweichend von anderen Flüssigkeiten, erfolgt die Zusammenziehung nur bis zur Temperatur von + 4° C. (Kopp 4·08, Joule über 3·945), unterhalb dieser findet wieder Ausdehnung statt. Denkt man sich z. B. ein Thermometer, das Wasser anstatt Quecksilber enthält, so sinkt das Wasser, wenn das Thermometer erkältet wird, bis zur Temperatur von + 4° C., dann steigt es wieder. Das Wasser hat die grösste Dichte, das grösste specifische Gewicht, bei + 4° C.; man sagt, die Temperatur + 4° C. ist der Punkt der grössten Dichte des Wassers. Die Ausdehnung beim Erkalten unter + 4° C. dauert fort bis zum Gefrieren, mag dies wie gewöhnlich bei 0° C. oder unter den angegebenen Umständen bei niederer Temperatur erfolgen. Beim Gefrieren ist die Ausdehnung plötzlich eine viel bedeutendere wie vorher, das Wasser dehnt sich dann um etwa $^1/_{11}$ seines Volums aus. 1 Raumtheil Wasser von 0° bildet 1·09082 Raumtheile Eis von derselben Temperatur. Es ist bekannt, dass diese Ausdehnung eine fast unwiderstehliche Kraft ausübt. Bomben, welche mit Wasser gefüllt und mit einer Schraube fest verschlossen sind, bersten, wenn sie unter 0° abgekühlt werden, Felsen, deren Spalten mit

[1]) Gleinitz hat auch Schneesterne von tetragonaler Form beobachtet.

Wasser gefüllt sind, zerplatzen im Winter. — Das Eis ist also leichter als das Wasser, aus welchem es sich bildet, das Eis schwimmt auf dem Wasser[1]). Bunsen fand das specifische Gewicht desselben (Wasser von $0^0 = 1$) zu 0·91674. Aber das Eis dehnt sich nun nicht, wie das flüssige Wasser, bei weiterem Erkalten aus, sondern zieht sich dabei, wie andere starre Körper, zusammen, und zwar stärker als jeder andere starre Körper. Nach Brunner[2]) beträgt die lineare Zusammenziehung für 1^0 C. 0·0000375 oder $^1/_{26760}$.

Zur Ermittelung des Betrages der Ausdehnung des Wassers, des Volumens und der Dichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen sind von vielen Physikern Untersuchungen angestellt worden. Die folgende Tabelle ist eine Abkürzung der im ersten Bande gegebenen, nach Kopp's Untersuchungen berechneten Tabelle.

Temperatur.	Volum des Wassers (bei $0^0 = 1$)	Dichte des Wassers (bei $0^0 = 1$)	Volum des Wassers (bei $4^0 = 1$)	Dichte des Wassers (bei $4^0 = 1$)
0^0	1·00000	1·00000	1·00012	0·99988
1	0·99995	1·00005	1·00007	0·99993
2	0·99991	1·00009	1·00003	0·99997
3	0·99989	1·00011	1·00001	0·99999
4	0·99988	1·00012	1·00000	1·00000
5	0·99988	1·00012	1·00001	0·99999
6	0·99990	1·00010	1·00003	0·99997
7	0·99994	1·00006	1·00006	0·99994
8	0·99999	1·00001	1·00011	0·99989
9	1·00005	0·99995	1·00017	0·99983
10	1·00012	0·99988	1·00025	0·99975
11	1·00021	0·99979	1·00034	0·99966
12	1·00031	0·99969	1·00044	0·99956
13	1·00043	0·99957	1·00055	0·99945
14	1·00056	0·99944	1·00068	0·99932
15	1·00070	0·99930	1·00082	0·99918
16	1·00085	0·99915	1·00097	0·99903
17	1·00101	0·99899	1·00113	0·99887
18	1·00118	0·99882	1·00131	0·99869
19	1·00137	0·99863	1·00149	0·99851
20	1·00157	0·99843	1·00169	0·99831
21	1·00178	0·99822	1·00190	0·99810
22	1·00200	0·99800	1·00212	0·99789
23	1·00223	0·99778	1·00235	0·99766
24	1·00247	0·99754	1·00259	0·99742
25	1·00271	0·99730	1·00284	0·99717

1) Das Schwimmen des gewöhnlichen Eises rührt allerdings zum Theil auch von den Luftblasen her, welche darin vorhanden sind. Die von dem Wasser absorbirte Luft scheidet sich beim Erstarren des Wassers in Bläschen aus.

2) Pogg. Ann. **64**, 116; ferner Struve, **66**, 298, ferner Marchand, Journ. pr. Chem. **35**, 254.

Um die fortgehende Ausdehnung des Wassers unterhalb 0° C. zu veranschaulichen, mögen die folgenden Angaben aus einer Tabelle von Despretz eine Stelle finden.

Temperatur.	Volumen.
+ 4° C.	1·0000000
0° C.	1·0001269
— 5° C.	1·0006987
— 9° C.	1·0016311

Danach ist die Ausdehnung von 0° bis — 9° zwölfmal so gross, wie die Ausdehnung von + 4° bis 0° C.

Um in Vorlesungen zu zeigen, dass das Wasser bei + 4° seine grösste Dichte hat, füllt man eine mit einem capillaren Rohre versehene Glaskugel bei einer Temperatur von ungefähr 9° mit Wasser bis zur Spitze, und taucht dann die Kugel in schmelzendes Eis. Man sieht dann, wie das Wasser in der capillaren Röhre sich zunächst zusammenzieht, einen tiefsten Stand erreicht, und dann in der cappillaren Röhre wiederum ansteigt. Ist die Temperatur der Kugel gleich 0° geworden, so reicht das Wasser in der capillaren Röhre wieder bis zur Spitze. Oder man adjustirt farbige Glaskugeln so, dass sie in Wasser von 4° vollständig eintauchen und eben noch schwimmen. Bringt man eine solche Kugel in eiskaltes Wasser, so sinkt sie zu Boden, setzt man dann vorsichtig warmes Wasser hinzu, so steigt sie momentan und sinkt bei weiterem Zusatz wieder.

Von welcher Wichtigkeit die Ausdehnung des Wassers beim Erkalten unter 4° C. und beim Gefrieren für den Haushalt der Natur ist, leuchtet aus der folgenden Betrachtung ein. Beim Beginn der kalten Jahreszeit kühlt sich die Oberfläche der Teiche, Seen, Flüsse durch die Berührung mit der kälteren Luft und durch andere Ursachen ab; das erkaltete Wasser der Oberfläche sinkt zu Boden und macht dadurch dem unteren wärmeren Wasser Platz, das nun ebenfalls abgekühlt wird und auf gleiche Weise zu Boden sinkt. So schreitet der Abkühlungsprocess mit grosser Schnelligkeit fort, so lange noch erkaltetes Wasser niedersinkt und dadurch noch nicht erkaltetes Wasser der Einwirkung der Luft preisgegeben wird. Aber dieser Kreislauf, welcher die Abkühlung des Wassers so sehr beschleunigt, hört völlig auf, sobald die ganze Masse des Wassers die Temperatur von 4° C. angenommen hat, also eine Temperatur, die noch 4 Grade über dem Gefrierpunkte des Wassers liegt. Alsdann nämlich dehnt sich bei weiterer Abkühlung das Wasser an der Oberfläche aus, bleibt oben, weil es dadurch leichter geworden ist, und schützt so das darunter befindliche wärmere Wasser vor fernerer Abkühlung. Endlich gefriert die Oberfläche und das Eis bildet eine schützende Decke. Das Eis wird nach und nach dicker, aber in einer Tiefe von wenigen Fussen ist die Temperatur nicht unter 4° C., was man eine hohe Temperatur nennen kann, wenn man sie mit der Temperatur der Luft während des Winters vergleicht. Würde das Wasser bis zu seinem Gefrierpunkte fortwährend dichter, so müsste die ganze Masse des Wassers bis zu diesem Punkte sich abkühlen, ehe Eis entstehen könnte, aber dann müsste auch sehr bald die ganze Wasser-

masse zu Eis erstarren, was begreiflich die Vernichtung aller im Wasser lebenden Wesen zur Folge hätte.

Um das Gesagte zu demonstriren, bringt man in ein nicht zu kleines Gefäss, das mit Wasser von etwas über 4⁰ gefüllt ist, zwei Thermometer, eines am Boden und das andere etwas unter der Oberfläche des Wassers an. Stellt man nun das Gefäss an einen Ort, dessen Temperatur unter dem Gefrierpunkte liegt, so sinkt allmälig das obere Thermometer bis zum Gefrierpunkt, während das untere constant 4^0 zeigt, auch wenn die Oberfläche des Wassers mit einer dicken Schicht Eis bedeckt ist.

Das Gewicht von einem Cubikcentimeter (1 cbcm) Wasser bei dem Punkte der grössten Dichte im luftleeren Raume (Vacuum) ist die Einheit des französischen jetzt auch deutschen Gewichts, das Gramme. 1 cbcm Wasser ist unter diesen Umständen also = 1 g = 16·42 Gran des früheren preussischen Medicinalgewichts, = 16 Gran des früheren braunschweigischen, hannoverschen, bairischen Medicinalgewichts.

Hiernach wiegen:

1 Pariser Cubikzoll	Wasser	19·836	g	325·7	Preuss.	Gran.
1 Rheinl. "	"	17·891	"	293·8	"	"
1 Engl. "	"	16·381	"	269	"	"
1 Pariser Cubikfuss	"	34277	"	561541	"	"
1 Rheinl. "	"	30916	"	507647	"	"
1 Engl. "	"	28306 [1])	"	464832	"	"

Schneidet man von den Zahlen, welche das Gewicht der Cubikfusse in Grammen ausdrücken, drei Decimalstellen ab, so hat man begreiflich das Gewicht in Kilogrammen, und dies gibt verdoppelt das Gewicht in Pfunden (à 500 g). Ein Rheinl. (Preuss.) Cubikfuss Wasser wiegt also bei 4^0 C. 61·83 Pfunde.

Das Gewicht von 1 cbcm Wasser in Grammen, bei anderer Temperatur als der Temperatur $+ 4^0$ C., ersieht man aus der oben Seite 159 mitgetheilten Tabelle in der Columne, welche die Ueberschrift hat Dichte des Wassers bei $+ 4^0 = 1$. 1 cbcm Wasser bei 20^0 C. gemessen, wiegt z. B. 0·998 g. Allgemein: man hat das für $+ 4^0$ berechnete Gewicht eines Volumens Wasser mit den Zahlen dieser Columne zu multipliciren. Ein preuss. Cubikfuss Wasser wiegt z. B. bei 20^0 C.: $61·83 \times 0·998 = 61·7$ Pfd. Welches Volumen in Cubikcentimetern 1 g Wasser bei anderer Temperatur hat, zeigt die Columne mit der Ueberschrift: Volum des Wassers bei $+ 4^0 = 1$. Bei 20^0 C. ist 1 g Wasser 1·0017 cbcm.

Das Wasser ist zusammendrückbar und elastisch; durch den Druck einer Atmosphäre wird es nach Oersted um 45 Millionenstel, nach Regnault ungefähr um 47 Millionenstel seines Volumens zusammengedrückt. Nach Grassi [2]) nimmt die Zusammendrückbarkeit bei steigender Temperatur ab und nach den Berechnungen von Rankine [3]) ist sie

[1]) Log. 19·836 = 1·2974541; log. 17·891 = 1·2526346; log. 16·381 = 1·2143404; log. 1728 (12^3) = 3·2375437. Diese Logarithmen kommen in Anwendung, wenn das Gewicht von Cubikzollen und Cubikfussen der Gase zu berechnen ist; man hat dann nur noch den Logarithmus des Gewichts von 1 cbcm des Gases aufzuschlagen.

[2]) Ann. chim. phys. (3) **31**, 437. Er fand die Zusammendrückbarkeit für 1 Atmosph. bei 0^0 = 0·0000503; bei $10·8^0$ = 0·0000408; bei 35^0 = 0·0000456; bei $53·3^0$ = 0·0000441. — [3]) Phil. Mag. (4) **1**, 548.

umgekehrt proportional der Dichte, multiplicirt mit der Temperatur vom absoluten Nullpunkt (— 273°) aus.

Der Siedepunkt des Wassers, die Temperatur, bei welcher das Wasser nicht mehr flüssig bleibt, sondern unter der Erscheinung des Aufwallens, Siedens, sich in Dampf verwandelt, ist, wie der Siedepunkt jeder anderen flüchtigen Flüssigkeit, von dem Drucke abhängig, unter welchem sich das Wasser befindet; er steigt, wenn der Druck zunimmt, fällt, wenn der Druck abnimmt. Der Siedepunkt ist bekanntlich die Temperatur, bei welcher der Dampf einer Flüssigkeit einen Druck ausübt, der dem gleichkommt, unter welchem die Flüssigkeit sich befindet. Auf der Erde sind alle Körper dem Drucke der Atmosphäre ausgesetzt, ist also der Siedepunkt der Flüssigkeiten unter gewöhnlichen Verhältnissen von dem Drucke der Atmosphäre abhängig. Die Temperatur, bei welcher das Wasser siedet, wenn der Barometerstand, welcher bekanntlich dem Drucke der Atmosphäre entspricht, 760 mm ist (der Normal-Barometerstand, nahezu der mittlere Barometerstand am Meeresufer, als auf der niedrigsten Stelle der Oberfläche der Erde), wird als zweiter Fundamentalpunkt der Thermometerscala angenommen und mit 100° C., 80° R., 212° F. bezeichnet. Wenn man daher sagt, das Wasser siedet bei 100° C., so meint man, wenn der Barometerstand 760 mm ist. Bei 100° C. übt also der Wasserdampf einen Druck aus, welcher dem Drucke einer 760 mm hohen Quecksilbersäule entspricht, 1·0333 Kilo auf jeden Quadratcentimeter, das ist etwa 14 Pfund auf jeden preuss. Quadratzoll, beträgt [1]); man sagt, der Druck, die Spannkraft, die Tension des Wasserdampfs beträgt bei dieser Temperatur eine Atmosphäre (Normal-Atmosphäre).

Da der Luftdruck nicht unbedeutenden Schwankungen unterworfen ist, wie der wechselnde Barometerstand zeigt, so muss der Siedepunkt des Wassers an einem Orte, je nach dem Barometerstande, bald höher, bald niedriger sein, und da der Luftdruck mit der Erhebung über die Meeresfläche abnimmt, so muss das Wasser bei um so niedrigerer Temperatur sieden, je bedeutender die Erhebung ist. Auf dem Montblanc, wo der mittlere Barometerstand 423·7 mm ist, wenn er am Meere 760 mm, siedet das Wasser bei 84·4° C., in Quito (546·6 mm B.) bei 91° C., auf dem Brocken bei ungefähr 98·2° C. Mittelst des Thermometers lassen sich deshalb Höhenmessungen ausführen (siehe unten).

Vermindert man den Luftdruck auf künstliche Weise, so erniedrigt sich begreiflich ebenfalls der Siedepunkt entsprechend. Schraubt man z. B. einen mit einer Metallfassung versehenen Glasballon, der etwa zu $^1/_3$ mit Wasser gefüllt ist, an eine Handluftpumpe, und lässt man diese gehörig wirken, so siedet das Wasser, wenn man es vorher in dem Ballon nur mässig erwärmt hat. Einfacher verschliesst man einen Kolben mit einem durchbohrten Kautschukstöpsel und verbindet vermittelst einer Glasröhre mit einer Wasserluftpumpe. Mittelst einer sehr kräftigen Luftpumpe kann man das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zum Sieden bringen, wenn man es in einem Schälchen unter die Glocke ihres Tellers, über Schwefelsäure oder Chlorcalcium stellt, welche den entstehenden Wasserdampf begierig aufnehmen und so den Druck beseitigen, welchen der Dampf selbst ausübt. (Vgl. unten Fig. 109.)

[1]) 1 preuss. Quadratzoll = 6·385 Quadratcentimeter.

Wird der Druck künstlich gesteigert, so erhöht sich der Siedepunkt des Wassers. In einem Dampfkessel z. B., dessen Sicherheitsventil mit 14 Pfund auf den Quadratzoll belastet ist, aus welchem daher der Dampf nicht früher entweichen kann, als bis sein Druck gleich ist dem Drucke zweier Atmosphären, siedet das Wasser erst bei ungefähr 121° C. Unter einem Drucke von 3 Atmosphären liegt der Siedepunkt bei etwa 134° C., unter einem Drucke von 4 Atmosphären bei 144° C., unter einem Drucke von 10 Atmosphären bei 180° C. Auf welche Weise die Vermehrung des Drucks im Kessel zu Stande kommt, und welchen Druck der Kessel auszuhalten hat, ist leicht zu begreifen. Man denke sich das Ventil des Kessels anfangs offen und weit genug, um den Dampf in dem Masse auszulassen, als er im Kessel entsteht, so siedet das Wasser unter dem Drucke der Atmosphäre, also einer Atmosphäre, das ist bei 100° C. Der Kessel hat dabei keinen Druck auszuhalten, denn der Druck des Dampfes im Inneren des Kessels wird durch den Druck, welchen die Atmosphäre von aussen auf den Kessel ausübt, ausgeglichen. Wird nun das Ventil geschlossen, also dem Dampfe der Ausgang gehindert, so kommt zu dem Dampfe, welcher sich über dem Wasser des Kessels befindet, immer mehr Dampf, der Dampf wird immer dichter, sein Bestreben, sich auszudehnen (seine Spannung, Tension) immer grösser, und dies äussert sich durch gesteigerten Druck auf die Kesselwand. Ist das geschlossene Ventil mit 3 × 14 Pfund auf den Quadratzoll belastet, also mit einem Gewichte, das dem Drucke von 3 Atmosphären gleichkommt, so kann es von dem Dampfe nicht eher gehoben werden, als bis der Druck, die Spannung desselben, 4 Atmosphären beträgt. Man berücksichtige, dass der Dampf nicht allein den Druck der Belastung des Ventils, sondern auch den Druck der Atmosphäre zu überwinden hat. Den Druck von 4 Atmosphären wird der Dampf ausüben, wenn seine Dichte viermal so gross geworden ist als sie ist, wenn der Dampf den Druck von einer Atmosphäre ausübt; der Dampf gleicht dann einem Gase, das man auf $^1/_4$ seines Volumens zusammengedrückt hat. Der wirkliche, effective Druck des Dampfes auf den Kessel beträgt dann 3 Atmosphären, nicht 4 Atmosphären, da eine Atmosphäre von dem Luftdrucke (der Atmosphäre) ausgeglichen wird. Der Dampf übt im Inneren des Kessels einen Druck von 4 Atmosphären aus, von aussen drückt eine Atmosphäre auf den Kessel, bleibt also 3 Atmosphären wirksamer Druck. Man nennt diesen Druck den Ueberdruck (Druck über die Atmosphäre), er entspricht direct der Belastung des Ventils. Lässt man Dampf von 3 Atmosphären Ueberdruck in den Cylinder einer Dampfmaschine treten, so wird der Stempel des Cylinders mit einer Kraft bewegt, welche 3 × 14 Pfund auf den Quadratzoll beträgt. Soll sich dieser Druck im Kessel erhalten, so muss fortwährend eben so viel Dampf durch die Heizung des Kessels entstehen, als in den Cylinder der Dampfmaschine abgeführt wird.

Der Wasserdampf ist farblos, durchsichtig, wie die atmosphärische Luft, was man beim Kochen von Wasser in einem nur theilweis damit gefüllten gläsernen Kolben deutlich wahrnehmen kann. Strömt der Dampf in die kalte Luft aus, so bilden sich Bläschen, welche Luft einschliessen, es entsteht Nebel, den man in der gewöhnlichen Sprache Dampf nennt, indess sehr unrichtig. Durch eine Linse (Vergrösserungsglas) von 1 Zoll Brennweite erkennt man diese Bläschen über der dunklen Oberfläche von

heissem Kaffee oder Thee, gemengt hier und da mit einem soliden Tropfen, der von den Bläschen sehr absticht. Auch die Wolken bestehen aus solchen Bläschen. — Der Wasserdampf absorbirt gewisse Lichtstrahlen, er hat ein Absorptionsspectrum und zwar stimmen die dunklen Linien desselben mit gewissen Linien überein, die man erblickt, wenn die Sonne sich dem Horizont nähert und die man atmosphärische Linien nennt. Jansen beobachtete dies Absorptionsspectrum, indem er das Licht von 16 Gasflammen durch eine eiserne 37 m lange Röhre gehen liess, deren Enden mit Spiegelglas verschlossen waren und welche Wasserdampf von 7 Atmosphären Druck enthielt.

Der Siedepunkt des Wassers ist die Temperatur, bei welcher unter dem obwaltenden Drucke das Wasser nicht im flüssigen Zustande bestehen kann; der gewöhnliche Siedepunkt ist also die Temperatur, wo unter dem Drucke der Atmosphäre das Wasser nicht mehr flüssig bleiben kann. Aber, wie alle flüchtigen Körper verdampft das Wasser auch unterhalb des Siedepunkts, also bei Temperaturen, wo es flüssig ist, ja selbst im starren Zustande, als Eis, verdampft es. Das Verdampfen, oder Verdunsten, wie man in diesem Falle wohl sagt, erfolgt eben so gut in einem Raume, der mit Luft oder mit einem anderen Gase angefüllt ist, wie im luftleeren Raume, nur rascher in letzteren, und die Menge von Dampf, welche sich bildet, ist gleich, mag der Raum lufterfüllt oder luftleer sein. Dem Verdampfen des Wassers wird also nur durch Wasserdampf (Wassergas), nicht durch ein anderes Gas eine Grenze gesetzt. Das Abtrocknen der Erde nach gefallenem Regen, das Trocknen gescheuerter Fussböden, das Trocknen der Wäsche beweisen das Verdampfen des Wassers in der atmosphärischen Luft, weit unter seinem Siedepunkte, und Schnee, Regen und Thau entstehen durch Verdichtung von in der Atmosphäre vorhandenem Wasserdampfe.

Die Menge von Wasserdampf, welche sich in einem gewissen Raume (luftleeren oder lufterfüllten) bildet, ist um so grösser, je höher die Temperatur, und sie ist für jede Temperatur eine bestimmte, unveränderliche Menge. Ist so viel Wasserdampf entstanden oder vorhanden, als nach der Temperatur vorhanden sein kann, so heisst der Raum oder das Gas mit Wasserdampf gesättigt, und es kann dann keine weitere Verdunstung von Wasser in diesem Raume, in der Luft, in dem Gase stattfinden. Dass ein doppelt, dreifach . . . so grosser Raum, ein doppelt, dreifach . . . so grosses Volumen Gas, doppelt, dreifach . . . so viel Wasserdampf enthält, dass z. B. in zwei Cubikfuss Luft zweimal so viel Wasserdampf eingeht, als in einen Cubikfuss Luft bei der betreffenden Temperatur eingehen kann, ist wohl überflüssig zu sagen.

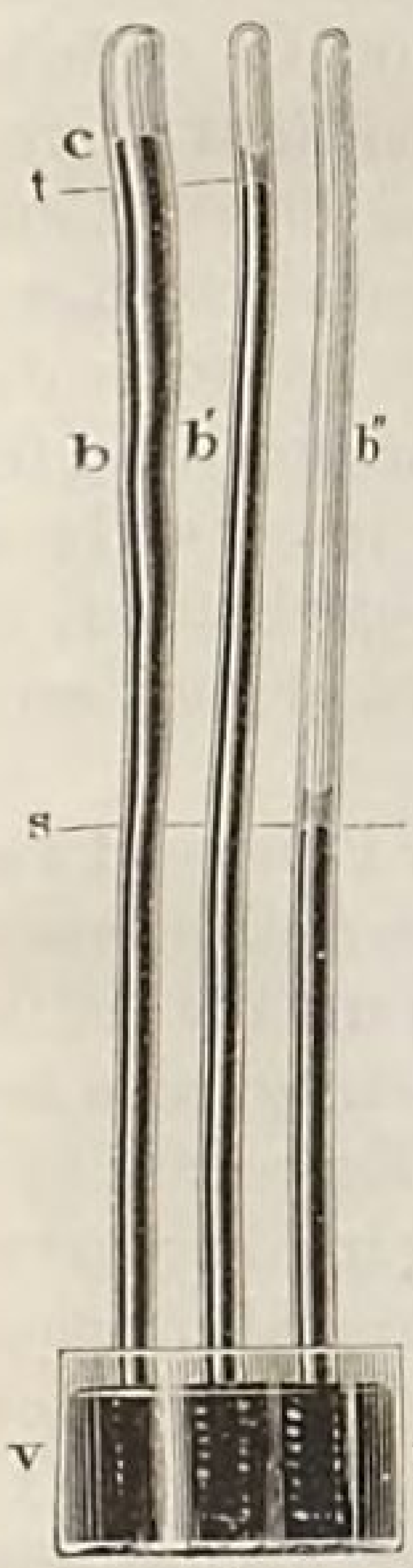
Jede Abkühlung eines mit Wasserdampf gesättigten Raumes oder eines mit Wasserdampf gesättigten Gases hat Verdichtung eines Theils des Dampfes zu tropfbar flüssigem Wasser zur Folge. Hier zeigt sich der Unterschied, den man zwischen Dampf und Gas macht; die Gase verdichten sich bei der Abkühlung nicht zu Flüssigkeit, oder sie verdichten sich zu solcher doch erst bei sehr bedeutender Abkühlung. Eine strenge Grenze ist nicht zu ziehen [1]). Zur Zeit, wo Regen fällt, ist die Luft fast mit

[1]) Gewöhnlich nennt man einen Dampf dann ein Gas, wenn er eine Temperatur besitzt, die sehr weit von der Condensationstemperatur entfernt ist.

Wasser gesättigt; bei den trockenen Ostwinden ist sie oft weit von der Sättigung entfernt, kann beträchtliche Abkühlung derselben stattfinden, ohne dass Regen eintritt. Zu jener Zeit trocknen nasse Körper so gut wie gar nicht, bei nur wenig feuchter Luft trocknen nasse Körper sehr schnell, weil noch verhältnissmässig viel Wasserdampf in die Luft eingehen kann.

Der Wasserdampf, welcher sich unterhalb des gewöhnlichen Siedepunktes des Wassers bildet, übt durch sein Bestreben, sich auszudehnen, durch seine Expansivkraft, einen Druck auf die Umgebung aus, wie der Dampf bei dem Siedepunkt oder oberhalb des Siedepunktes. Der Druck, die Tension, die Spannkraft dieses Dampfes kann begreiflich nur einen Bruchtheil einer Atmosphäre betragen, da, wie wir wissen, der Druck des Dampfes bei dem gewöhnlichen Siedepunkte des Wassers dem Drucke der Atmosphäre gleichkommt. Lässt man in ein Barometer oder zu einem über Quecksilber befindlichen trockenen Gase ein wenig Wasser treten, so wird das Quecksilber um einen gewissen Betrag herabgedrückt, der die Tension, die Spannkraft des Wasserdampfs, den Druck des Wasserdampfs bei der stattfindenden Temperatur, angibt. Fig. 106 zeigt drei Barometer, das heisst drei etwa 800 mm (ungefähr 30 Zoll) lange, mit Quecksilber gefüllte Röhren, die, mit der Oeffnung nach unten, in ein Gefäss mit Quecksilber gestellt sind. Die Röhre *b* lässt den Stand des Quecksilbers nach dem Aufstellen der Röhre erkennen; die Höhe der Quecksilbersäule entspricht dem zeitigen Barometerstande. In die Röhre *b'* sind mittelst einer Pipette ein paar Tropfen Wasser über das Quecksilber gebracht; in dieser Röhre steht das Quecksilber niedriger als in der ersteren Röhre; die geringe Menge flüssigen Wassers kann die Quecksilbersäule nicht um den Betrag *ct* herabgedrückt haben, der Wasserdampf, welcher in dem Raume über dem Quecksilber entstanden ist, hat dies gethan. Bei der zeitigen Temperatur übt also der Wasserdampf einen Druck aus, welcher dem Drucke einer Quecksilbersäule von der Höhe *tc* entspricht; der Druck des Dampfes und der Druck der noch in der Röhre vorhandenen Quecksilbersäule, beide zusammen sind gleich dem Drucke der Atmosphäre. Angenommen, die Temperatur sei 20° C., so wird die Quecksilbersäule durch den Wasserdampf um 17 mm herabgedrückt sein, die Höhe von *tc* also 17 mm betragen. Bei 20° C. ist also die Tension des Wasserdampfs gleich 17 mm Quecksilberhöhe. Ist der zeitige Barometerstand 757 mm, hat also die Quecksilbersäule in *b* eine Höhe von 757 mm, so hat sie in *b'*

Fig. 106.



$\frac{1}{14}$

Für jeden Dampf und jedes Gas gibt es eine Temperatur, über welche hinaus erwärmt sie durch keinen Druck mehr condensirt werden können. Kohlensäure z. B. ist ein coërcibles Gas, d. h. sie lässt sich durch entsprechenden Druck zu einer Flüssigkeit verdichten, aber nur bei einer Temperatur bis 31°, darüber hinaus ist sie ein permanentes Gas, d. h. sie lässt sich durch keinen Druck mehr condensiren. Man nennt diese Grenztemperatur die kritische Temperatur, oder auch wohl den kritischen Punkt (Andrews). Die kritische Temperatur für Aetherdampf ist 196·2°, für Schwefelkohlenstoffdampf 276·1° (Avenarius). Bei diesen Temperaturen sind also diese Dämpfe ebenso wie bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff permanente Gase.

nur eine Höhe von 740 mm (757 — 17); der Druck der fehlenden 17 mm Quecksilber wird durch den Druck, die Tension, des Dampfes ersetzt. Erwärmt man das Wasser über dem Quecksilber, was sehr leicht geschehen kann, indem man die Röhre etwas neigt und die Flamme einer Spirituslampe an derselben, oben, hin- und herführt, so wird die Quecksilbersäule mehr herabgedrückt, weil mit der Temperatur die Tension, der Druck des Wasserdampfes wächst. Beim Erwärmen auf 40° C. hat die Quecksilbersäule nur eine Höhe von 702 mm, entspricht die Tension, der Druck des Wasserdampfes also dem Drucke einer Quecksilbersäule von 757 — 702 = 55 mm Höhe. Bei dieser Temperatur halten also der Wasserdampf und eine 702 mm hohe Quecksilbersäule, beide zusammen, dem Drucke der Atmosphäre das Gleichgewicht. Indem man nun in der That das Wasser über dem Quecksilber der Barometerröhre auf verschiedene Temperaturen erhitzt hat (was z. B. auf die Weise geschehen kann, dass man den ganzen Apparat in ein tiefes Gefäss mit Wasser stellt und dies gleichmässig erwärmt), hat man die Tension des Wasserdampfes bei den verschiedenen Temperaturen unterhalb des Siedepunkts gefunden. Wie hoch würde das Quecksilber in der Röhre stehen, wenn das Wasser auf 100° C. erhitzt wäre? Es würde dann begreiflich gar kein Quecksilber in der Röhre vorhanden sein, da der Druck des Wasserdampfes allein schon bei dieser Temperatur dem Drucke der Atmosphäre gleichkommt; die fragliche Temperatur ist der Siedepunkt des Wsssers [1]). Was eben über die Tension des Wasserdampfes gesagt ist, gilt selbstverständlich nur für gesättigten Dampf, wie er entsteht, wenn hinreichend Wasser vorhanden ist. Fehlt es an Wasser zur Bildung der für den Raum erforderlichen Menge Dampf, so verhält sich der Dampf beim Erwärmen wie ein Gas, so wird er nur ausgedehnt, wie ein Gas beim Erwärmen ausgedehnt wird.

In das Barometerrohr b'' der obigen Figur ist mittelst der Pipette etwas Aether über das Quecksilber gebracht. Durch den entstehenden Aetherdampf wird das Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur etwa um die Hälfte seiner Höhe herabgedrückt, die Tension des Aetherdampfes beträgt also bei gewöhnlicher Temperatur schon ungefähr $^1/_2$ Atmosphäre. Es bedarf hier nur mässiger Erwärmung der Röhre, um das Quecksilber ganz herauszutreiben. Flüssigkeiten, deren Dämpfe bei gewöhnlicher Temperatur schon eine bedeutende Tension haben, nennt man sehr flüchtige Flüssigkeiten. Aether ist also weit flüchtiger als Wasser; sein Siedepunkt liegt bei 35·5° C., schon bei 35·5° C. übt also der Aetherdampf den Druck einer Atmosphäre aus (760 mm B.). Die stärkste Tension haben die Dämpfe verflüssigter Gase. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass die Gefässe, in denen man flüchtige Flüssigkeiten aufbewahrt, den Druck des Dampfes zu ertragen haben. Die Wände einer Glasflasche, worin sich Aether befindet, erleiden bei gewöhnlicher Temperatur den Druck einer halben Atmosphäre, sind die Wände gerade (vierseitige Flasche) und dünn, so können sie von innen nach aussen zu zerdrückt werden.

Von den ausgezeichnetsten Physikern sind nach Versuchen Tabellen über die Tension, den Druck des Wasserdampfs, sowohl unterhalb des ge-

[1]) Man stosse sich nicht daran, dass der Siedepunkt des Wassers bei 757 mm B. zu 100° angenommen ist, ungeachtet er streng genommen bei 760 mm B. bei 100° liegt; der geringe Unterschied im Barometerstande ändert den Siedepunkt nur ganz unerheblich (etwa 0·1°).

wöhnlichen Siedepunktes des Wassers, als oberhalb desselben entworfen worden. Sie finden sich in den Lehrbüchern der Physik, und auch in der ersten Abtheilung dieses Werkes ist eine solche Tabelle gegeben. Die folgende ist ein Auszug aus dieser.

Temperatur.	Tension in Millimeter.	Temperatur.	Tension in Millimeter.
— 20	0·927	+ 35	41·827
— 15	1·400	40	54·906
— 10	2·093	45	71·391
— 5	3·113	50	91·982
— 0	4·600	55	117·478
+ 5	6·534	60	148·791
8	8·017	65	186·945
9	8·574	70	233·093
10	9·165	75	288·517
11	9·792	80	354·643
12	10·457	85	433·041
13	11·162	90	525·392
14	11·908	95	633·692
15	12·699	100	760·000
16	13·536	110	1075·370
17	14·421	120	1491·280
18	15·357	130	2030·280
19	16·346	140	2717·630
20	17·391	150	3581·230
21	18·495	160	4651·620
22	19·659	170	5961·660
23	20·888	180	7546·390
24	22·184	190	9442·700
25	23·550	200	11688·960
30	31·548		

Die Kenntniss des Betrages der Tension oberhalb des Siedepunktes ist besonders für die Verwendung des Dampfes in den Dampfmaschinen von grosser Wichtigkeit, die Tension unterhalb des Siedepunktes muss der Chemiker beim Messen der Gase kennen. Befindet sich ein Gas über Wasser, oder hat man ein Gas, das sich aus einer wässerigen Flüssigkeit, überhaupt bei Gegenwart von Wasser entwickelte, oder das eine Waschflasche passirte, über Quecksilber treten lassen, ohne es zuvor durch Trockenapparate zu leiten, also ohne es zu trocknen, so ist das gemessene

Volumen eines solchen Gases nicht das wirkliche Volumen des Gases, sondern es besteht das gemessene Volumen aus dem wirklichen Volumen und dem Volumen des vorhandenen Wasserdampfes. Um das wirkliche Volumen des Gases zu erfahren, gibt es zwei Wege, man muss entweder den Wasserdampf aus dem Gase entfernen, was natürlich nur ausführbar ist, wenn sich das Gas nicht über Wasser, sondern über Quecksilber befindet, oder man muss das Volumen des vorhandenen Wasserdampfes von dem Volumen des feuchten Gases abziehen.

Um das Gas zu trocknen, bringt man trocknende Substanzen (wie Chlorcalcium oder Kalihydrat) an einem Platindrahte befestigt in das Gas, wenn nöthig, wiederholt, und entfernt sie wieder, nachdem sie die Feuchtigkeit vollständig beseitigt haben [1]).

Für den zweiten Weg, der ungleich bequemer ist und nicht minder gut zum Ziele führt, der deshalb in der Regel eingeschlagen wird, muss das Gas mit Wasserdampf gesättigt sein. Befindet sich das Gas über Wasser, so ist dies immer der Fall, befindet es sich aber über Quecksilber, so kann man nur dann Sicherheit für vollständige Sättigung mit Wasserdampf haben, wenn eine Spur, ein Hauch flüssigen Wassers vorhanden ist. Man bringt deshalb, ehe die Maassröhre mit Quecksilber gefüllt wird, mittelst eines langen Glasstabes einen Tropfen Wasser in den Kopf der Röhre, damit das Gas, welches in die Röhre kommen soll, hinreichend Feuchtigkeit vorfinde, sich damit zu sättigen. Wie man dann aus dem Volumen des feuchten Gases das Volumen des trockenen Gases berechnet, leuchtet ein, wenn man berücksichtigt, dass die Vergrösserung, welche das Volumen des trockenen Gases durch das Volumen des vorhandenen Wasserdampfs erleidet, der Tension des Wasserdampfs bei der stattfindenden Temperatur entspricht. Man hat also nur bei der Berechnung des Volumens des Gases auf den Normal-Barometerstand von dem zeitigen Barometerstande den Betrag der Tension des Wasserdampfes bei der stattfindenden Temperatur (des Gases) abzuziehen.

Angenommen, man habe das Volumen eines mit Feuchtigkeit gesättigten Gases bei 16^0 C. und bei 755 mm B. zu 20 cbcm gefunden, so erfährt man das Volumen des trockenen Gases, wenn man bei der Reduction des Volumens auf den Normalbarometerstand anstatt der Zahl 755 (B) die Zahl 755 — 13·5 (B — f), also 741·5 in Rechnung bringt. Man hat also $\frac{20 \times 741{\cdot}5}{760} = 19{\cdot}5$. Um ein der Verminderung des Drucks um den Be-

[1]) Man steckt einen unten hakenförmig gebogenen Platindraht in eine Pistolenkugelform, von welcher der Einguss abgefeilt ist, und giesst das geschmolzene Chlorcalcium oder Kalihydrat ein. Man erhält so eine an dem Drahte sitzende Kugel der Substanz. Ehe man die Kugel in der Maassröhre in die Höhe schiebt, muss man von ihr und dem Drahte unter dem Quecksilber die adhärirende Luft mit den Fingern abwischen, und während sich die Kugel in dem Gase befindet, muss das Ende des Drahtes unter dem Quecksilber sein, darf das Ende nicht über das Quecksilber hervorragen. Auf diese Weise vermeidet man, dass Luft zu dem Gase gelange. Beim Herausziehen der Kugel aus der Maassröhre muss man dafür sorgen, dass adhärirendes Gas nicht mit herausgezogen werde, sie muss stossweise herausgezogen werden. Es adhärirt der Kugel keine Luft, kein Gas, wenn sie beim Einbringen und Herausbringen an der Wand der Maassröhre in dem Quecksilber als ein Pünktchen sichtbar ist (vergleiche Bunsen's Gasometrische Methoden).

trag von f (13·5 mm) entsprechendes Volumen ist das Volumen des Gases durch den vorhandenen Wasserdampf vergrössert worden. Nimmt man in der obigen Formel anstatt der Zahl 760 (Normal-Barometerstand) die Zahl 755 (den zeitigen Barometerstand), so erfährt man das Volumen des trockenen Gases bei diesem Barometerstande. Man hat $\frac{20 \times 741·5}{755} = 19·6$; die 20 cbcm feuchtes Gas bestehen also bei 16° C. aus 19·6 cbcm trockenem Gase und 0·4 cbcm Wasserdampf.

Die Tabelle über die Tension des Wasserdampfes (Seite 167) ist natürlich auch die Tabelle über den Siedepunkt bei verschiedenem Drucke. Nach der Tabelle ist die Tension des Wasserdampfes bei 90° C. 525·4 mm; siedet daher das Wasser an einem Orte bei 90° C., so ist der Barometerstand daselbst 525·4 mm. Umgekehrt kann man auch aus dem Barometerstand den Siedepunkt erfahren, bei welchem das Wasser siedet. Es ist daher wichtig, die Spannkraft des Wasserdampfs nahe an 100° genau zu kennen, weil diese zur Bestimmung des zweiten festen Punktes des Thermometers resp. zur Controle der Richtigkeit eines Thermometers dienen kann. Da der Chemiker leicht in die Lage kommt, ein Thermometer controliren zu müssen, so folgt eine kleine Tabelle der Spannkräfte des Wasserdampfs von 0·1 zu 0·1 Grad zwischen 98° und 101°.

Temperatur.	Spannkräfte.	Differenz für 0·1°.	Temperatur.	Spannkräfte.	Differenz für 0·1°.
97·7	699·61		99·4	743·83	
		2·54			2·67
97·8	702·15		99·5	746·50	
		2·55			2·68
97·9	704·70		99·6	749·18	
		2·56			2·69
98·0	707·26		99·7	751·87	
		2·56			2·70
98·1	709·82		99·8	754·57	
		2·57			2·71
98·2	712·39		99·9	757·28	
		2·58			2·72
98·3	714·97		100·0	760·00	
		2·59			2·73
98·4	717·56		100·1	762·73	
		2·59			2·73
98·5	720·15		100·2	765·46	
		2·60			2·74
98·6	722·75		100·3	768·20	
		2·60			2·75
98·7	725·35		100·4	770·95	
		2·61			2·76
98·8	727·96		100·5	773·71	
		2·62			2·77
98·9	730·58		100·6	776·48	
		2·63			2·78
99·0	733·21		100·7	779·26	
		2·64			2·78
99·1	735·85		100·8	782·04	
		2·65			2·79
99·2	738·50		100·9	784·83	
		2·66			2·80
99·3	741·16		101·0	787·63	
		2·67			
99·4	743·83				

Ist also der Barometerstand z. B. 743·83°, so muss ein richtiges Thermometer, dem Dampf von siedendem Wasser ausgesetzt, 99·4° zeigen.

Findet sich der abgelesene Barometerstand nicht in der Tabelle, so lässt sich der Siedepunkt vermittelst der Differenzen berechnen. Wäre der Barometerstand z. B. 745 mm, so wäre dem Siedepunkt für 743·83° noch hinzuzufügen $\frac{(745 - 743{\cdot}83) \times 0{\cdot}1}{2{\cdot}67} = \frac{1{\cdot}17 \times 0{\cdot}1}{2{\cdot}67} = 0{\cdot}043$, derselbe läge also bei 99·443°.

Da sich aus dem Barometerstande die Erhebung eines Ortes über den Meeresspiegel (die Höhe) berechnen lässt, so kann begreiflich auch der Siedepunkt des Wassers zu Höhenmessungen dienen. Regnault hat für diesen Zweck eine ausführliche Tabelle über den Siedepunkt des Wasserdampfes unter verschiedenem Drucke berechnet [1]). Auf dem Montblanc siedet das Wasser bei 84·4° C., der Barometerstand ist demnach 423 mm; hiernach lässt sich die Höhe berechnen.

Wie bei dem Verflüssigen jedes starren Körpers und bei dem Verdampfen jedes flüchtigen Körpers wird auch bei dem Schmelzen des Eises und dem Verdampfen des Wassers Wärme latent [2]). Eis von 0° C. schmilzt nicht plötzlich, wenn man demselben Wärme zuführt, sondern bedarf zum Schmelzen einer beträchtlichen Menge von Wärme, die aber latent, gebunden wird, denn das Wasser, welches von dem schmelzenden Eise abfliesst, hat genau die Temperatur des Eises selbst, also 0° C. Um einen Gewichtstheil Eis zu schmelzen, sind 79 Wärmeeinheiten erforderlich (Seite 56). Bringt man nämlich 1 Pfund Eis von 0° C. und 1 Pfund Wasser von 79° C. zusammen, so entstehen 2 Pfund Wasser von 0° C. Die 79 Wärmeeinheiten des Wassers werden also verwandt, um 1 Pfund Eis von 0° C. in 1 Pfund Wasser von 0° C. zu verwandeln, sie werden latent. Wird Eis geschmolzen, ohne dass man die Wärme durch Heizmaterial oder auf andere Weise zuführt, so wird die dazu nöthige Wärme der Umgebung entzogen, und da diese Wärme latent wird, so findet Temperaturerniedrigung statt. Mischt man z. B. Schnee, welcher aus kleinen Eiskrystallen besteht, mit Kochsalz, mit wasserhaltigem Chlorcalcium oder mit verdünnter Schwefelsäure, so schmilzt der Schnee, und es entsteht bedeutende Kälte (Kältemischungen). Von diesen Kältemischungen benutzt der Chemiker am meisten eine solche von Schnee oder Eis und Kochsalz. Man bringt dazu 3 Thle. gestossenes Eis und 1 Thl. Kochsalz zusammen, und rührt das Ganze gut durcheinander. Das Kochsalz löst sich dann auf und die Temperatur sinkt auf — 21°, dem Gefrierpunkt der concentrirten Kochsalzlösung. Meidinger [3]) beobachtete, dass auch in concentrirter Kochsalzlösung das Eis schmilzt und zwar, sofern sie concentrirt erhalten wird, unter Erzeugung fast derselben niedrigen Temperatur, wie bei der Einwirkung von festem Salz auf Eis. Auf Grund dieser Beobachtung hat Meidinger folgende Eismaschine (Fig. 107) construirt, die obwohl zunächst für andere Zwecke

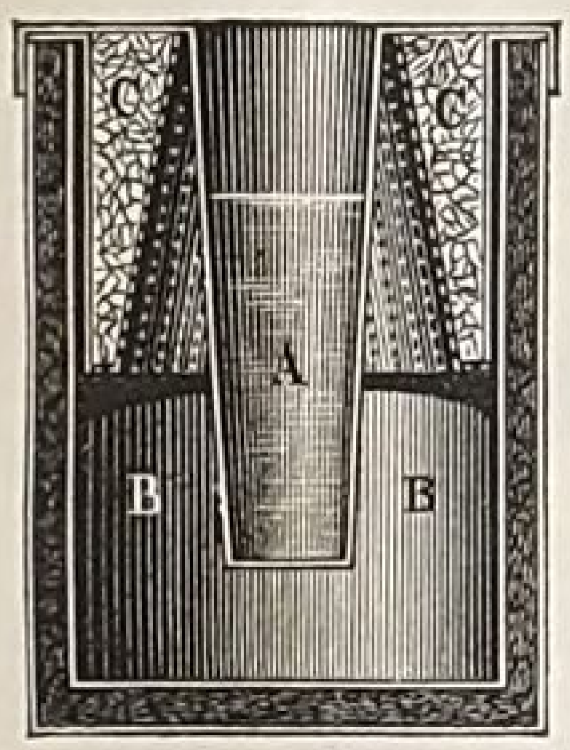
[1]) Pogg. Ann. **67**, 390; **85**, 579, auch Ergänzungsband **2**, 177. Magnus, **61**, 222. Siehe ferner Holtzmann, Ann. Chem. Pharm. **60**, 151; Regnault und Magnus, ebendaselbst, **52**, 145; Regnault, **56**, 163.

[2]) Unter latenter Wärme, im Gegensatz zu freier Wärme, versteht man bekanntlich Wärme, welche so gebunden ist, dass sie nicht mehr auf das Gefühl, also auch nicht auf das Thermometer wirkt, welche also die Eigenschaft, zu erwärmen, verloren hat.

[3]) Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie u. s. w. von A. W. Hoffmann **1**, 76. Dingl. pol. J. **204**, 409.

bestimmt, auch für den Chemiker von Wichtigkeit ist. *BB* ist ein cylindrischer Hafen mit Doppelwandung, oben ganz offen, *A* ein conischer Blecheinsatz, der zur Aufnahme der abzukühlenden Flüssigkeit dient. Derselbe ist oben mit einer Deckplatte fest verbunden, die auf dem cylindrischen Gefäss ruht und kapselförmig dasselbe fest umschliesst. *C* endlich ist ein ringförmiges siebartiges Gefäss, welches in den Zwischenraum der Gefässe *BB* und *A* eingesenkt wird und etwa bis zur Mitte herabreicht. Das Gefäss *BB* wird bis zur Hälfte mit zerstossenem Eis oder mit Schnee gefüllt, dann eine concentrirte Salzlösung eingegossen, hierauf das mit Salz gefüllte Siebgefäss eingehängt und endlich das Gefäss *A* eingedrückt, welches von der Kältemischung bis oben berührt wird. Natürlich lässt man das Gefäss *A* weg, wenn man Substanzen in Reagensgläsern, zu geschmolzenen Glasröhren u. s. w. abkühlen will. Die Maschine hat den Vortheil, dass man solche Gegenstände leicht in die Kältemischung hinein- und wieder herausbringen kann, da der Inhalt flüssig ist und dass die niedrige Temperatur sehr lange constant bleibt.

Fig. 107.



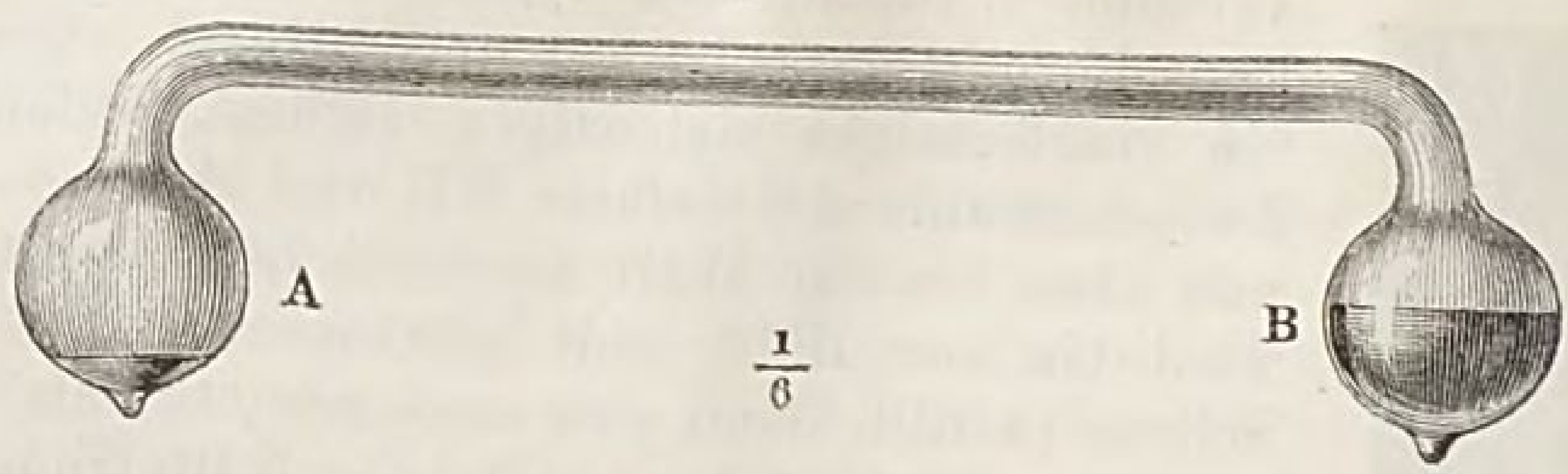
Bringt man Eis mit Schwefelsäure zusammen, so hängt es von dem Verhältniss ab, ob die Temperatur dabei steigt oder fällt. 4 Thle. Säure und 1 Thl. gestossenes Eis erwärmen sich auf beinahe 100°, während 1 Thl. Säure auf 4 Thle. Eis sich auf fast — 20° abkühlen. Ist die Schwefelsäure vorher auf 0° abgekühlt, so sinkt die Temperatur auf — 37° [1]). Wenn man gleiche Theile krystallisirtes Chlorcalcium und Schnee mit einander mischt, so sinkt die Temperatur auf — 45°. Geschmolzenes Chlorcalcium dagegen gibt mit Eis zusammengebracht Temperaturerhöhung.

Um 1 Pfund Wasser von 100° C., also siedend heisses Wasser, in Dampf von 100° C., also von derselben Temperatur, zu verwandeln, sind 540 Wärmeeinheiten erforderlich. 1 Pfund Wasser von 100° C. enthält 100 Wärmeeinheiten frei, 1 Pfund Wasserdampf von 100° C. (der Dampf von 1 Pfund Wasser) enthält auch 100 Wärmeeinheiten frei, ausserdem aber 540 Wärmeeinheiten latent, zusammen also 640 Wärmeeinheiten. Leitet man den Dampf von 1 Pfund siedendem Wasser in 5·4 Pfund Wasser von 0° C., so entstehen 6·4 Pfund Wasser von 100° C. (siedend heisses Wasser). Indem sich also 1 Pfund Wasserdampf von 100° C. zu 1 Pfund Wasser von 100° C. verdichtet, werden 540 Wärmeeinheiten frei, sie treten an 5·4 Pfund Wasser von 0° C. und erhitzen diese auf 100° C. Verdampft Wasser, ohne dass man die erforderliche Wärme durch Heizmaterial zuführt, so wird diese Wärme der Umgebung, oder dem Wasser selbst entzogen, es findet Abkühlung der Umgebung oder des Wassers statt. Nach gefallenem Regen kühlt sich die Luft durch Verdunstung des Wassers ab; wo Wäsche getrocknet wird und an Gradirwerken fühlt man die Erniedrigung der Temperatur der Luft in Folge der Verdunstung des Wassers; feuchte Wäsche kältet; kommt man aus dem Bade, so hat man selbst bei Sonnenschein das Gefühl von Kälte, weil das Wasser, welches

[1]) Lässt man die Schwefelsäure durch eine hohe Schneeschicht hindurchsickern und die unten abfliessende auf — 37° gekühlte Säure wieder oben auf den Schnee zurückfliessen, so kann man leicht eine Temperaturerniedrigung von — 50 bis — 60° erzielen. Vgl. Pfaundler, Dingl. pol. J. **219**, 90.

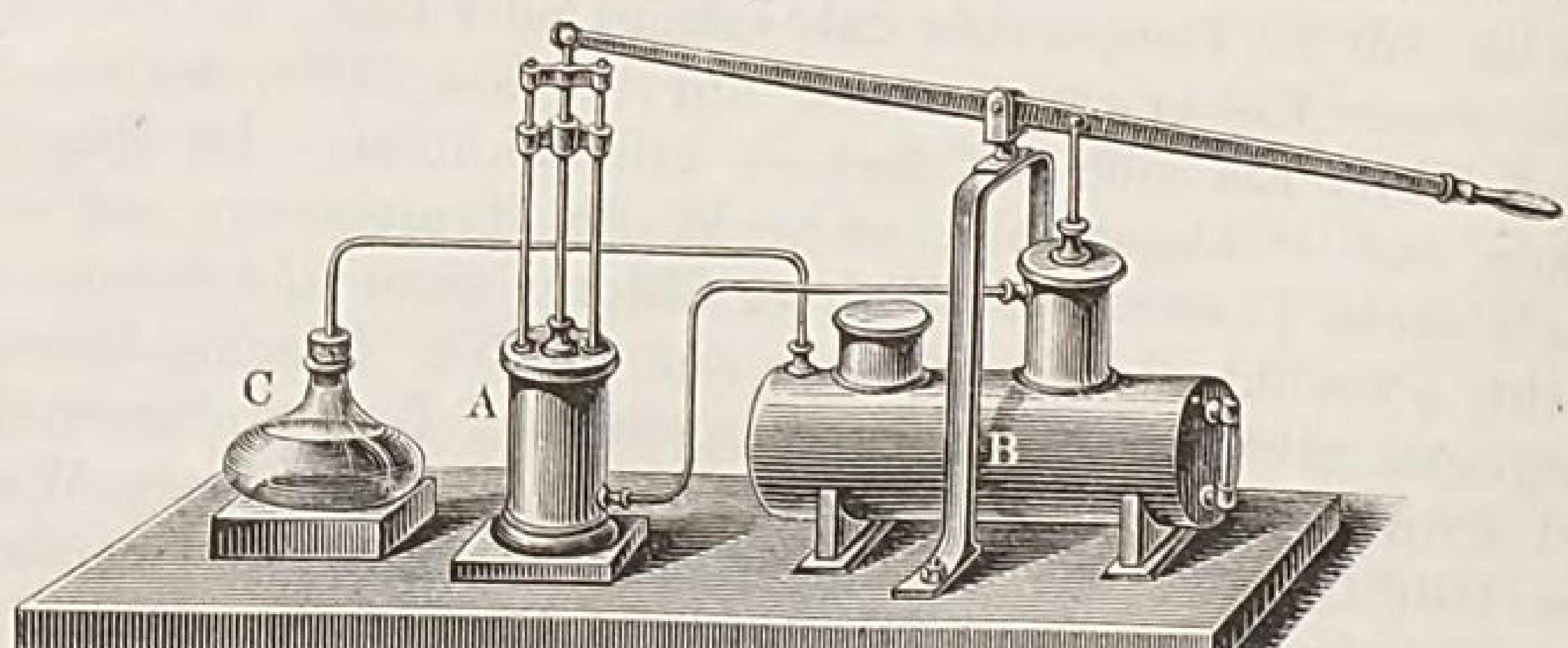
dem Körper adhärirt, verdunstet und dem Körper Wärme entzieht. Diese Wärmebindung lässt sich sehr gut durch den sogenannten **Kryophor** (Fig. 108) demonstriren. Derselbe besteht aus zwei Glaskugeln, die

Fig. 108.



durch eine ziemlich weite Glasröhre verbunden sind, und von denen die eine *B* halb mit Wasser gefüllt ist. Ausserdem ist aus dem Apparat vor dem Zuschmelzen der letzten Oeffnung durch Kochen des Wassers alle Luft ausgetrieben. Bringt man nun die leere Kugel *A* in eine Kältemischung, so tritt eine so lebhafte Verdampfung des Wassers in *B* ein, dass der Rest desselben in kurzer Zeit gefriert. Auf dem gleichen Princip beruht auch der von Carré erfundene Apparat (Fig. 109). Durch die

Fig. 109.



Luftpumpe *A* wird das Wasser enthaltende Gefäss *C* evacuirt und in dem Blei- oder Glasgefäss *B*, welches concentrirte Schwefelsäure enthält, der entweichende Wasserdampf absorbirt. Dadurch geräth das Wasser in *C* bald in lebhaftes Sieden und erstarrt zu einer Eismasse. Man beobachtet häufig, dass Tropfen, aus dem nach *C* führenden Glasrohr zurückfallend, während des Siedens erstarren. Eine noch grössere Kälte wird von Flüssigkeiten, welche rascher verdampfen als Wasser, welche wie man sagt flüchtiger sind, hervorgebracht. Umwickelt man die Kugel eines Thermometers mit Baumwolle und tröpfelt Aether auf diese, so sinkt das Quecksilber unter den Gefrierpunkt des Wassers, wenn man das Thermometer in der Luft rasch hin und her bewegt, oder wenn man mit einem Blasebalge Luft auf die Baumwolle bläst, was die Verdunstung des Aethers befördert. Durch rasches Verdampfen von flüssiger schwefliger Säure lässt sich sogar Quecksilber zum Erstarren bringen.

Unter **Hydratwasser** versteht man Wasser, das sich mit den wasserfreien Oxyden oder Säuren zu den sogenannten **Hydraten** vereinigt hat. So verbindet sich Kaliumoxyd, K_2O, unter heftiger Reaction mit einem Molecül Wasser zu Kaliumhydroxyd, KHO, Schwefelsäureanhydrid, SO_3, mit derselben Menge Wasser zu Schwefelsäure, SO_4H_2:

$$K_2O + H_2O = 2KHO$$
$$SO_3 + H_2O = SO_4H_2.$$

Es ist schon früher (S. 18) bei Besprechung der Constitution der Basen und Säuren auseinander gesetzt, dass nach unseren jetzigen Ansichten nicht das Wasser als solches, sondern die Elemente desselben aufgenommen werden. Es wird der Sauerstoff oder ein Theil des Sauerstoffs durch die einwerthige Gruppe Hydroxyl, OH, deren Bedeutung ebenfalls schon früher besprochen, ersetzt:

$$K_2O + H_2O = 2K(OH)$$
$$SO_3 + H_2O = SO_2(OH)_2.$$

Trotzdem spricht man aber noch von Hydratwasser und von Hydraten (Kalihydrat, Schwefelsäurehydrat). Richtiger werden die letzteren Hydroxyde genannt. Das Hydratwasser bezeichnet man wohl auch (und zwar sehr richtig) als Constitutionswasser.

Krystallisirte Verbindungen enthalten oft sehr bedeutende Mengen von Wasser, man nennt dies Wasser Krystallwasser oder Krystallisationswasser und gibt ihm häufig das Zeichen aq (aqua). Besonders oft findet sich Krystallwasser in Salzen, aber auch andere Verbindungen und auch Elemente können sich bisweilen mit Krystallwasser verbinden. Der gewöhnliche Alaun ist $AlK(SO_4)_2 + 12aq$, das krystallisirte kohlensaure Natrium $Na_2CO_3 + 10H_2O$ oder aq; es enthält nach dieser Formel 63 Procent Wasser. Das Chlor verbindet sich mit Wasser zu krystallisirtem Chlorhydrat, $Cl_2 + 10H_2O$, und Baryumhydroxyd krystallisirt mit 8 Molecül Wasser: $Ba(OH)_2 + 8aq$. Oft kann ein und dasselbe Salz mit verschiedenen Mengen von Wasser krystallisiren und dann zeigt sich, dass es um so mehr Krystallwasser enthält, bei je niedrigerer Temperatur es aus seinen Lösungen krystallisirt. So sind die Krystalle, welche sich aus einer Lösung von Mangansulfat unterhalb + 15° ausscheiden, nach der Formel $MnSO_4 + 7H_2O$ zusammengesetzt, während die Krystalle, welche zwischen 15° und 30° entstehen, die Formel $MnSO_4 + 5H_2O$ haben, und die Krystalle, welche zwischen + 30° und + 40° sich bilden, der Formel $MnSO_4 + 4H_2O$ entsprechen. Man glaube indessen nicht, dass jedes krystallisirte Salz oder jede krystallisirte Verbindung Wasser enthalte; viele Salze z. B. schiessen in ausgezeichneten Krystallen wasserfrei an; so der Salpeter, KNO_3. Das Kochsalz krystallisirt bei höherer oder gewöhnlicher Temperatur wasserfrei: NaCl, bei sehr niederer Temperatur mit 2 Molecül Wasser: NaCl + 2 aq.

Da das Krystallwasser in den Verbindungen im starren Zustande enthalten ist, so haben es Einige wohl Krystallisationseis genannt. Dies ist nicht nöthig; das Wasser verliert eben seine Eigenschaften, wie andere Körper sie verlieren, wenn sie in chemische Verbindung treten. Man hat sich bei dem Namen Krystallisationseis auch noch auf Folgendes gestützt:

Joule und Playfair[1]) behaupten, dass einige Salze, die Krystallwasser enthalten, denselben Raum einnehmen, den das darin enthaltene Wasser in der Form von Eis einnehmen würde. So sollen 285·43 g krystallisirte Soda, $Na_2CO_3 + 10H_2O = 285{\cdot}43$, denselben Raum einnehmen wie 179·6 g, Eis, indem $10H_2O = 179{\cdot}6$. Nach Joule und Playfair

[1]) Chem. Soc. J. 1, 139, Jahresber. f. Ch. 1847 u. 1848, 42.

zeigen ausser Soda noch saures Natriumphosphat, $Na_2HPO_4 + 12H_2O$, neutrales Natriumphosphat, $Na_3PO_4 + 12H_2O$, und saures Natriumarsenat, $Na_3AsO_4 + 12H_2O$, diese Eigenschaft. Dalton gab schon früher an, dass diese Salze im wasserfreien Zustande beim Auflösen in Wasser das Volum des letzteren nicht vermehrten. Die meisten anderen Salze zeigen jedoch diese von Dalton, Joule und Playfair angegebene Eigenschaft nicht, sondern bei diesen ist nach den eingehenden Untersuchungen von H. Schroeder das Volum des wasserfreien Salzes nicht verschwindend gegen das des Krystallwassers, und letzteres nimmt einen kleineren Raum ein als das Wasser für sich als Eis. — Wird in Salzen, welche eine bedeutende Menge Krystallwasser enthalten, das starre Wasser durch chemische Mittel rasch verflüssigt, so entsteht, wie beim Schmelzen von Eis durch chemische Mittel, Kälte, und oft bedeutende. Rührt man z. B. 3 Thle. Glaubersalz ($Na_2SO_4 + 10H_2O$) fein gepulvert oder in kleinen Krystallen mit 2 Thln. concentrirter Salzsäure an, so tritt eine Temperaturabnahme von 37° ein, so dass also bei einer gewöhnlichen Temperatur von 15° diese bis auf — 22° sinken würde. Es entsteht hierbei durch Wechselzersetzung wasserfreies Chlornatrium (Kochsalz), und alles Krystallwasser des Glaubersalzes wird daher plötzlich verflüssigt, geschmolzen; beim Verflüssigen, Schmelzen starrer Körper wird aber Wärme latent. Das Gemisch von Glaubersalz und Salzsäure im oben angegebenen Verhältniss ist die bei Mangel an Schnee und Eis von den Chemikern am häufigsten benutzte Kältemischung.

Umgekehrt wird bei der Vereinigung wasserfreier Salze mit Krystallwasser Wärme frei, so dass eine mehr oder weniger bedeutende Temperaturerhöhung eintritt. Diese Temperaturerhöhung lässt sich am besten durch ein Luftthermometer demonstriren, besonders wenn es sich darum handelt, dieselbe einem grösseren Zuhörerkreise zur Anschauung zu bringen.

Ein solches Luftthermometer kann man sich leicht selbst herstellen, indem man ein Kölbchen von 50 bis 100 cbcm Inhalt etwa zur Hälfte mit einer dunkeln Flüssigkeit, z. B. einer verdünnten Lösung von Indigschwefelsäure oder mit Lackmustinctur, füllt und dasselbe mit einem Kautschukpfropfen, durch welchen ein etwa 3 mm weites, langes, oben mit einem Glockentrichter versehenes Glasrohr geht, luftdicht verschliesst (Fig. 110 u. 111). Sobald das Kölbchen erwärmt wird, dehnt sich die Luft sogleich sehr stark aus und drückt die Flüssigkeit in dem Glasrohr empor, so dass schon durch eine Temperaturerhöhung von 30 bis 40 Graden der Glockentrichter gefüllt wird.

Zur Ausführung des Versuchs wendet man am besten wasserfreies Chlorcalcium, $CaCl_2$, an. Man bringt in ein Becherglas 500 g Wasser von Zimmertemperatur, fügt auf einmal eben so viel geschmolzenes, grobgepulvertes Chlorcalcium hinzu, rührt gut um und bringt nun das Kölbchen in die Lösung. Sogleich schiesst ein Flüssigkeitsstrahl in dem Glasrohr empor und nach wenigen Augenblicken ist der Glockentrichter gefüllt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer festen Krystallmasse, indem jetzt die Verbindung $CaCl_2 + 6H_2O$ entstanden ist.

Auch zur Demonstration der Temperaturerniedrigung, welche beim Zusammenbringen von Salzsäure und Glaubersalz entsteht, lässt sich das eben angewandte Luftthermometer benutzen. Man giesst dann in den Glockentrichter so viel der dunkeln Flüssigkeit, dass derselbe bei Zimmer-

temperatur gefüllt ist. Bringt man nun das Kölbchen in die Kältemischung, so entleert sich der Glockentrichter und die Flüssigkeit sinkt in dem Glasrohr.

Das Krystallwasser wird bei mehr oder weniger hoher Temperatur stets ausgetrieben, aber es unterleidet keinen Zweifel, dass das Krystall-

Fig. 110.

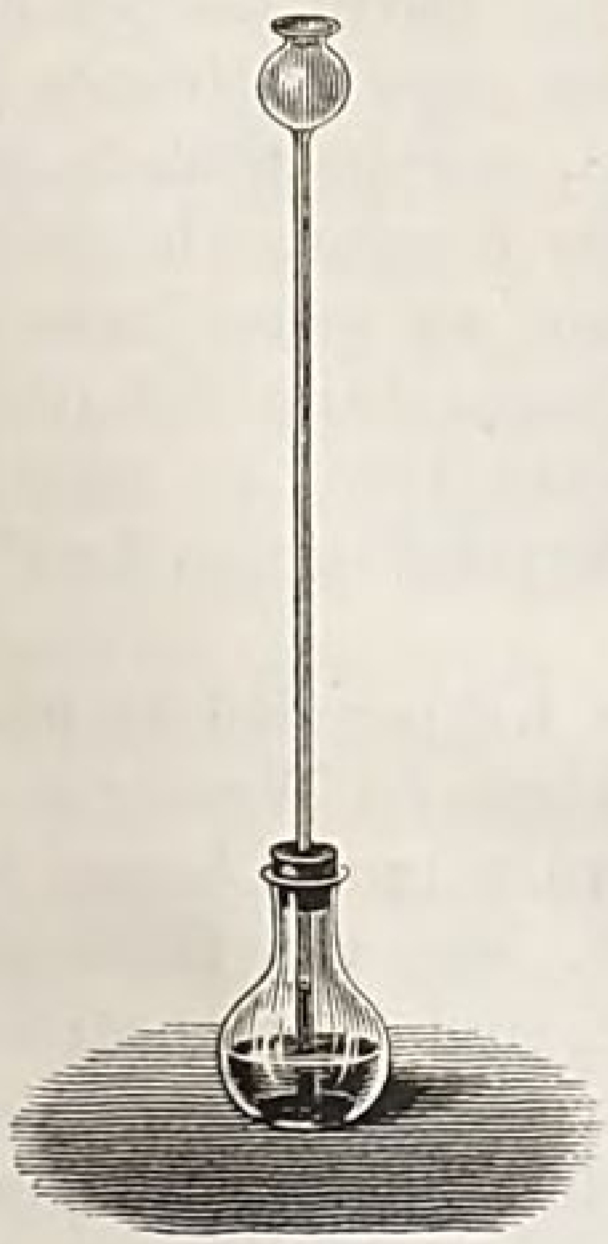
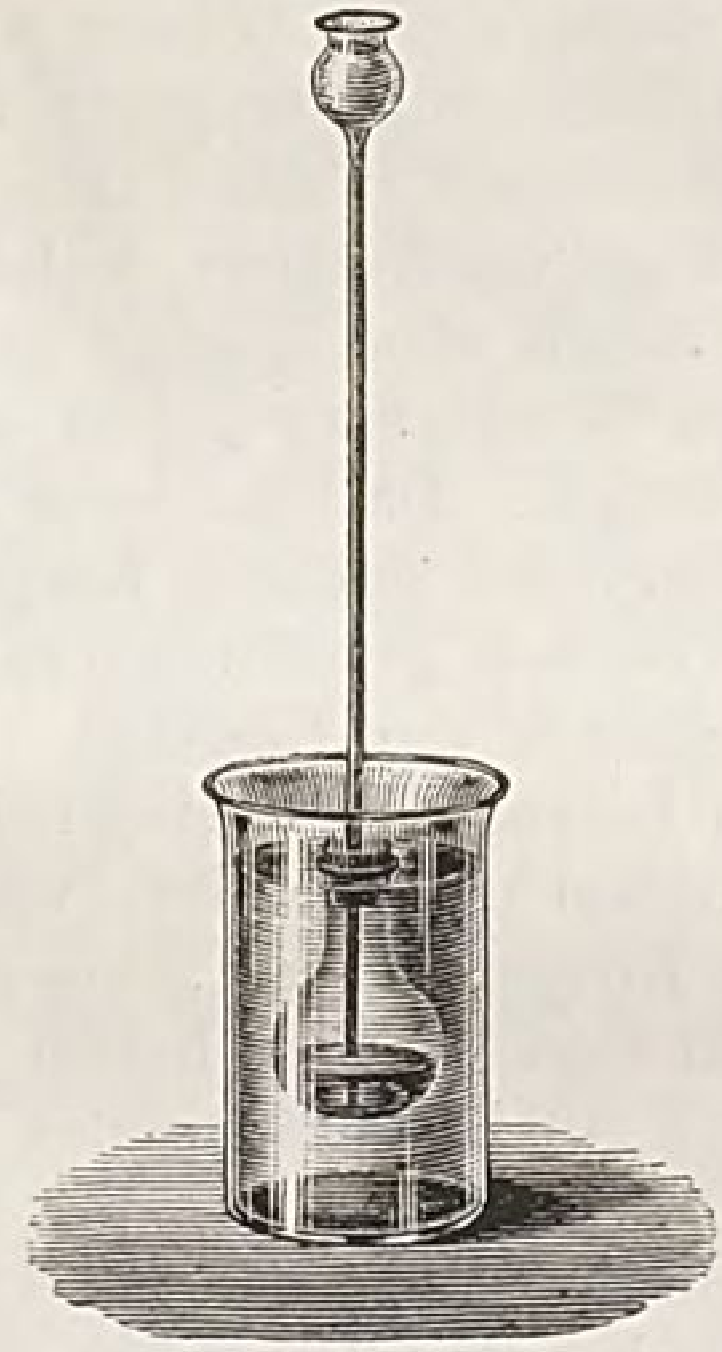


Fig. 111.



wasser mancher Verbindungen nicht sämmtlich chemisch gleichwerthig ist, indem ein Theil desselben inniger gebunden ist, fester zurückgehalten wird, als der andere Theil. So gibt der gewöhnliche Alaun (Kalialaun), $AlK(SO_4)_2 + 12 H_2O$ bei 100^0, nur 5 Molecüle Wasser ab, bei 120^0 weitere 5 und die letzten beiden Molecüle entweichen erst bei 200^0. — Viele Salze schmelzen schon beim gelinden Erwärmen in ihrem Krystallwasser, z. B. Glaubersalz: $Na_2SO_4 + 10 H_2O$, oder Natriumacetat: $C_2H_3NaO_2 + 3 H_2O$. Es entsteht dann eine Lösung des wasserfreien Salzes in dem Krystallwasser. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem harten Krystallkuchen. Sehr häufig zeigen solche Salze das Phänomen der Ueberschmelzung (vgl. S. 156). Bisweilen ist in Salzen das Krystallwasser so locker gebunden, dass es beim Liegen der Salze an der Luft entweicht, die Krystalle zerfallen an der Luft, verwittern, wie man sagt. Diese Erscheinung zeigen z. B. Glaubersalz, saures Natriumphosphat u. s. w. Andere Salze dagegen ziehen an der Luft begierig Feuchtigkeit an, sie sind hygroskopisch, zerfliesslich, wie z. B. Chlorcalcium, Kaliumcarbonat, Kaliumacetat [1]).

Das Wasser ist das allgemeinste Lösungsmittel. Die Gewichtsmenge, welche das Wasser von den verschiedenen löslichen Körpern, unter gleichen Umständen, löst, ist sehr verschieden; zwischen ausserordentlich reichlich löslichen Körpern und sehr wenig löslichen Körpern gibt es unzählige Uebergänge [2]). Das Auflösungsvermögen des Wassers ist keineswegs auf

[1]) Ausführliches über Krystallwasser, Halhydratwasser u. s. w. siehe bei Salzen. — [2]) Es ist Sprachgebrauch, die sehr löslichen Körper leicht lösliche zu nennen; allerdings lösen sich die sehr löslichen Körper schneller, als die wenig löslichen, aber tadellos ist der Ausdruck „leicht löslich" nicht.

starre Körper beschränkt; auch Flüssigkeiten und Gase werden von Wasser gelöst. Löst sich eine Flüssigkeit in jeder Menge in Wasser, so sagt man, sie ist mit Wasser mischbar, löst sich eine Flüssigkeit nicht in Wasser, so sagt man, sie lässt sich mit Wasser nicht mischen. Alkohol und Wasser lassen sich mischen, Oel und Wasser lassen sich nicht mischen. Von Gasen pflegt man gewöhnlich nicht zu sagen, sie werden von Wasser gelöst, sondern sie werden von Wasser absorbirt.

Das Auflösungsvermögen des Wassers für starre Körper steigert sich im Allgemeinen mit der Temperatur, aber für eine bestimmte Temperatur ist die Menge des Körpers, welche gelöst wird, eine bestimmte, unveränderliche. Enthält eine Lösung so viel von dem Körper, als sie bei der obwaltenden Temperatur gelöst enthalten kann, so nennt man die Lösung eine gesättigte. Da eine heiss gesättigte Lösung beim Erkalten nicht die ganze Menge des gelösten Körpers gelöst halten kann, so scheidet sich ein Theil davon aus, gewöhnlich in Krystallen (Krystallisation durch Abkühlen, durch Erkalten der Lösung).

Den Betrag der Löslichkeit der starren Körper drückt man aus, entweder, indem man angibt, wie viel Gewichtstheile Wasser ein Gewichtstheil des Körpers bedarf, um gelöst zu werden (zur Lösung bedarf, wie man wohl sagt [1]), oder indem man angiebt, wie viel Gewichtstheile des Körpers in 100 Gewichtstheilen Wasser löslich sind. Die Ausdrücke: 1 Theil Salpeter bedarf bei 18° C. 3·4 Theile Wasser, um gelöst zu werden, oder 100 Theile Wasser lösen bei 18° C. 29 Theile Salpeter auf, sind hiernach verständlich. Die Lösungen der starren Körper in Wasser haben stets ein grösseres specifisches Gewicht als Wasser; das specifische Gewicht ist für gleichen Gehalt der Lösungen bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden, aber Lösungen ein und desselben Körpers haben für denselben Gehalt stets dasselbe specifische Gewicht. Eine Lösung, welche 10 Procent Salpeter enthält (man drückt den Gehalt einer Lösung in Procenten aus), hat ein anderes specifisches Gewicht, als eine Lösung, welche 10 Procent Zucker enthält, aber eine 10procentige Zuckerlösung hat stets dasselbe specifische Gewicht. Für die Lösungen aller Körper, welche in der praktischen Chemie oder in den Gewerben Anwendung erleiden, sind Tabellen entworfen, welche den Gehalt bei den verschiedenen specifischen Gewichten angeben; ermittelt man daher das specifische Gewicht einer Lösung, so zeigt die betreffende Tabelle den Gehalt an gelöstem Körper. Hat man z. B. das specifische Gewicht einer Zuckerlösung zu 1·040 gefunden, so ersieht man aus der für Zucker entworfenen Tabelle, dass die Lösung 10 Procent Zucker enthält.

Diejenige Anzahl von Gewichtseinheiten, welche mit 100 Gewthln. Wasser eine gesättigte Lösung bilden, nennt man „Löslichkeitscoëfficienten“ oder „Löslichkeitsziffer“. — Die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur ist für verschiedene Salze sehr verschieden. So lösen z. B. 100 Thle. Wasser bei 0° 35·15 Thle. Chlornatrium und bei 100° 39·92 Thle.; dieselbe Menge von Wasser löst bei 0° 13·3 Thle. Salpeter, bei 100° da-

[1]) Man unterscheidet im Deutschen nicht so bestimmt zwischen gelöst werden und gelöst sein, wie im Lateinischen. *Solutio* ist bekanntlich nicht eine Lösung, sondern der Act des Gelöstwerdens; *solutum* ist die Lösung. Was wir eine Lösung von kohlensaurem Kalium nennen, ist nicht *Solutio Kali carbonici*, sondern ist *Kali carbonicum solutum*.

gegen 236 Thle. Während sich also aus einer siedend heiss gesättigten Kochsalzlösung sehr wenig bei 0° ausscheiden wird, muss die heisse Salpeterlösung beim Erkalten vollständig zu einem Krystallbrei erstarren. Ausführlicher werden diese Verhältnisse später bei den Salzen besprochen werden.

Einige Körper sind auch in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem, die kalt gesättigte Lösung trübt sich also beim Erwärmen. So sind zur Lösung von 1 Thl. krystallisirtem schwefelsaurem Calcium, $CaSO_4 + 2H_2O$, bei 0° 525 Thle. Wasser, bei 18° 488 Thle. nöthig, und 1 Thl. Calciumhydroxyd löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 600 bis 700 Thln. Wasser, bei 100° ist aber die doppelte Menge nöthig. Auch citronensaures Calcium ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. In vielen Fällen, namentlich bei wasserhaltigen Salzen, erklärt sich diese Ausnahme von der allgemeinen Regel dadurch, dass beim Erhitzen Krystallwasser abgegeben wird, also ein anderes Salz in Lösung ist. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Cerosulfat, $CeSO_4 + 3H_2O$, z. B. lässt beim Erhitzen Krystalle fallen; es scheint daher, als ob das Salz bei höherer Temperatur weniger löslich sei, als bei niederer Temperatur. Aber die Krystalle, welche sich beim Erhitzen der Lösung ausscheiden, sind nicht $CeSO_4 + 3H_2O$, sondern enthalten nur halb so viel Wasser, sind das Salz $2CeSO_4 + 3H_2O$, also ein ganz anderes Salz. Mitten im Wasser ist also aus dem ersten Salze die Hälfte des Wassers aus der chemischen Verbindung getreten, es ist wasserärmeres Salz entstanden, dessen Löslichkeit weit geringer ist, als die des wasserreicheren Salzes. Eine bei 33° C. gesättigte Lösung von Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, trübt sich bei stärkerem Erwärmen, indem sich wasserfreies Salz ausscheidet, das weniger löslich ist. Wie das Salz $Na_2SO_4 + 10H_2O$ das Wasser entlässt, wenn man es trocken über 33° C. erwärmt, so entlässt es auch das Wasser in der Lösung.

Unter gewissen Umständen, namentlich bei Abhaltung oder Erschwerung des Luftzutritts, können Lösungen mehr Salz aufgelöst enthalten, als für die stattfindende Temperatur zu erwarten ist. Solche Lösungen nennt man übersättigt. Berührt man dieselben mit einem spitzen Gegenstande oder bringt man in dieselben einen Krystall des entsprechenden Salzes, so scheidet sich der Ueberschuss an Salz plötzlich aus. Eine heiss gesättigte Lösung von Glaubersalz bleibt z. B. beim ruhigen Erkalten in einem mit Baumwolle verstopften Gefäss völlig klar, erstarrt aber sofort zu einem Krystallbrei, wenn man einen Glaubersalzkrystall hineinwirft. — Die Krystalle als solche zeigen im Allgemeinen ziemlich eigenthümliche Löslichkeitsverhältnisse. Es können nämlich unter Umständen die verschiedenen Flächen eines Krystalles eine verschiedene Löslichkeit besitzen. Bringt man das Bruchstück eines Krystalles in eine gesättigte Lösung, so setzt sich nur Salz auf die Bruchfläche ab, nicht auf die übrigen Flächen. Nach Lecoq de Boisbaudran[1]) ergänzt sich sogar der Krystall in einer etwas verdünnteren Lösung, ohne dass die intacten Flächen angegriffen werden.

[1]) Compt. rend. 80, 1007 u. 1450; Chem. Centr. 1875, 417. Vgl. Pfaundler, Wien. akad. Ber. (2. Abth.) 72, 61, und Bischof, Jahresber. f. Chem. 1853, 886.

Die Gefriertemperatur verdünnter Salzlösungen ist stets niedriger als die des reinen Wassers; so beginnt z. B. die Eisbildung im nördlichen Eismeer erst dann, wenn die Temperatur des Meerwassers auf — 2° gesunken ist. Nach den Untersuchungen von Rüdorff[1]) ist die Erniedrigung der Gefriertemperatur einer Salzlösung stets dem Procentgehalte der Lösungen an Salz proportional, wobei als Procentgehalt der Lösung das auf 100 Thle. Wasser in derselben enthaltene Salz bezeichnet wird. Es ist z. B. die Erniedrigung der Gefriertemperatur bei Lösungen von Kochsalz, welche enthalten

1	Thl.	Salz	auf	100	Thle. Wasser	0·6°
2	„	„	„	100	„ „	1·2
4	„	„	„	100	„ „	2·4
6	„	„	„	100	„ „	3·6
8	„	„	„	100	„ „	4·8
10	„	„	„	100	„ „	6·0
12	„	„	„	100	„ „	7·2

Für manche Salze, die Krystallwasser enthalten, ist dabei anzunehmen, dass sie als wasserhaltige gelöst sind, und als solche erniedrigend auf die Gefriertemperatur wirken, für andere jedoch, dass sie als wasserfreie gelöst sind.

Das sich bei dem Gefrieren ausscheidende Eis ist im Wesentlichen rein, hält aber, da es ein blätteriges Gefüge besitzt, leicht etwas Salzlösung zwischen den einzelnen Schichten mechanisch eingeschlossen. J. Buchanan[2]) (Chemiker der auf dem Schiffe „Challenger" umherkreuzenden Naturforscherexpedition) fand in den beim Gefrieren des Seewassers der Südpolargegenden gebildeten Eiskrystallen 1·5780 g Chlor auf 1 l Eiswasser.

Es lässt sich also, wie durch Verdampfen, auch durch Ausfrieren eine Salzlösung concentriren. Bei vielen Salzen scheidet sich bei einer gewissen Concentration natürlich auch Salz aus. In einer concentrirten Kochsalzlösung bilden sich z. B. bei — 7° Krystalle von der Zusammensetzung $NaCl + 2H_2O$. Bei einer bestimmten Concentration der Salzlösungen endlich scheidet sich beim Abkühlen weder Eis noch Salz aus, sondern es erstarrt das Ganze zu einer gleichförmigen, festen, krystallinischen Masse. Eine Lösung von Kochsalz z. B., welche auf 10 Molecüle Wasser 1 Molecül des Salzes gelöst enthält (180 : 58·5, d. h. ungefähr 3 : 1), erstarrt als Ganzes bei — 23°[3]). Solche Lösungen haben eine einfache chemische Zusammensetzung und einen constanten Schmelz- und Erstarrungspunkt. Guthrie[4]), welcher dieselben ausführlich untersucht hat, nennt die festen Lösungen Kryohydrate. Im Folgenden ist die Zusammensetzung und der Erstarrungspunkt einiger derselben angeführt:

[1]) Pogg. Ann. **114**. — [2]) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1874, 1457. — [3]) Mendelejeff, Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1875, 540. Nach andern ist der Erstarrungspunkt — 21°. Vgl. S. 170. — [4]) Chem. Soc. Journ. [2] **12**, 333.

Salz.	Erstarrungs-temperatur.	Formel des Kryohydrats.
Natriumnitrat[1]	— 15·7°	$NaNO_3 + 7 H_2O$
Chlornatrium	— 23	$NaCl + 10 H_2O$
Chlorammonium	— 15	$NH_4Cl + 12 H_2O$
Zinksulfat	— 7	$ZnSO_4 + 20 H_2O$
Magnesiumsulfat	— 6	$MgSO_4 + 24 H_2O$
Salpeter	— 2·7	$KNO_3 + 44 H_2O$

Der Siedepunkt einer Salzlösung ist höher als der von reinem Wasser und zwar desto höher, je concentrirter die Salzlösung. Der Dampf, der aus siedenden Salzlösungen entweicht, hat die nämliche Temperatur, wie die Lösung selbst. Ein Thermometer, welches in den Dampf hineingebracht wird, zeigt allerdings nur 100°; es rührt dies aber nur davon her, dass sich Wasser an der Thermometerkugel condensirt und dadurch nicht die Temperatnr des aus der Lösung entwickelten Dampfes, sondern des an der Thermometerkugel siedenden Wassers angegeben wird. Magnus hat in einem geeigneten Apparat die höhere Temperatur des Dampfes experimentell nachgewiesen. Folgende Tabelle enthält die Siedepunkte einiger gesättigter Salzlösungen:

Salz.	Gehalt an wasserfreiem Salz auf 100 Thle. Wasser.	Siedepunkt.
Chlorsaures Kalium, $KClO_3$	61·5	104·2°
Chlorbaryum, $BaCl_2$	60·1	104·4
Soda, Na_2CO_3	48·5	104·6
Chlorkalium, KCl	59·4	108·3
Chlornatrium, $NaCl$	41·2	108·4
Salmiak, NH_4Cl	88·9	114·2
Salpeter, KNO_3	335·1	115·9
Chlorstrontium, $SrCl_2$	117·5	117·8
Natronsalpeter, $NaNO_3$	224·8	121·0
Kohlensaures Kalium, K_2CO_3	205	135·0
Chlorcalcium $CaCl_2$	325	179·5

[1]) A. Ditte, Compt. rend. 80, 1164.

Da das Lösen eines starren Körpers, z. B. eines Salzes, in Wasser, ein Verflüssigen, Schmelzen ist, so muss Kälte entstehen, wenn man die Lösung ohne Anwendung von Wärme bewerkstelligt, und wenn dabei nicht Wärme durch chemische Processe frei wird. Salpeter, Salmiak, Rhodanammonium, krystallisirtes salpetersaures Ammonium erniedrigen die Temperatur, wenn sie sich lösen, sehr bedeutend, ja selbst beim Verdünnen concentrirter Lösungen mancher Salze, z. B. der Ammoniumsalze, zeigt sich ein Sinken der Temperatur. Beim Lösen von wasserfreiem Chlorcalcium in Wasser zeigt sich bedeutende Erhöhung der Temperatur, weil das Salz sich mit einer gewissen Menge Wasser chemisch verbindet und die dabei freiwerdende Wärme grösser ist, als die Wärme, welche beim Verflüssigen des Salzes latent wird. Krystallisirtes Chlorcalcium ($CaCl_2 + 6H_2O$) dagegen löst sich ebenfalls unter Temperaturerniedrigung (vgl. S. 171). Jedes Salz, das sich nicht mit Wasser chemisch verbindet, weil es sich überhaupt nicht mit Wasser verbinden kann (Salpeter, Salmiak, Rhodanammonium, salpetersaures Ammonium), löst sich unter Kälteerzeugung (Wärmebindung) in Wasser; jedes Salz, das sich mit Wasser verbindet, löst sich unter Erwärmung, wenn die freiwerdende Verbindungswärme grösser ist, als die Schmelzwärme, als die zum Verflüssigen erforderliche Wärme.

Bei flüssigen Körpern (Flüssigkeiten), welche sich nicht in jedem Verhältnisse mit Wasser mischen lassen, gibt man den Betrag der Löslichkeit in gleicher Weise wie bei starren Körpern an, nämlich in Gewichtstheilen, oft aber auch nach Volumen, indem man sagt, 1 Volumen des flüssigen Körpers bedarf so und so viele Volumina Wasser, um gelöst zu werden. Die Lösungen der Flüssigkeiten in Wasser, oder die Gemische von Flüssigkeiten und Wasser haben bald ein grösseres, bald ein kleineres specifisches Gewicht, als Wasser, aber für einen bestimmten Gehalt an ein und derselben Flüssigkeit ein und dasselbe specifische Gewicht. Auch hier sind Tabellen berechnet, welche den Gehalt bei den verschiedenen specifischen Gewichten angeben, so dass man aus dem specifischen Gewichte den Gehalt ersehen kann. Ein Gemisch von Schwefelsäurehydrat und Wasser (die verdünnte Schwefelsäure), dessen specif. Gewicht 1·2 ist, enthält 28 Procent Schwefelsäurehydrat, entsprechend 22·8 Procent wasserfreier Schwefelsäure. Spiritus (Weingeist) von 0·834 specif. Gewicht enthält 85·75 Gewichtsprocente oder 90 Volumenprocente Alkohol, das heisst enthält in 100 Gewthln. (z. B. Pfunden) 85·75 Gewthle. (Pfunde) Alkohol und also 14·25 Gewthle. Wasser, in 100 Vol. (Maasstheilen, z. B. Quarten) 90 Vol. (Quart) Alkohol und also 10 Vol. Wasser.

Wie der Betrag der Löslichkeit der starren Körper in Wasser ausserordentlich verschieden ist, so ist auch die Löslichkeit der Gase in Wasser ausserordentlich verschieden; von manchen Gasen absorbirt das Wasser nur äusserst geringe, von anderen sehr bedeutende Mengen. Im Allgemeinen, aber nicht ohne Ausnahme, werden die leichter condensirbaren (verdichtbaren) Gase in grösserer Menge von Wasser aufgenommen, als die schwieriger condensirbaren. Man pflegt den Betrag der Löslichkeit in Volumen anzugeben und nennt die Anzahl der Volume eines Gases, die von 1 Vol. Wasser absorbirt werden, den Absorptionscoëfficienten; 1 Vol. Wasser nimmt auf, absorbirt, bei gewöhnlicher Temperatur an 500 Vol. Ammoniakgas und Chlorwasserstoffsäuregas (Salzsäuregas), etwa 40 Vol. Schwefligsäuregas, 1 Vol. Kohlensäuregas, 0·029 Vol. Sauerstoffgas,

0·02 Vol. Wasserstoffgas, 0·014 Vol. Stickstoffgas. Diese Zahlen sind also auch die Absorptionscoëfficienten der betreffenden Gase für gewöhnliche Temperatur. Wegen des geringen specifischen Gewichtes der Gase ist begreiflich bei denjenigen Gasen, von denen das Wasser nur ein kleines Volumen absorbirt, die aufgenommene, aufgelöste, absorbirte Gewichtsmenge sehr unbedeutend. Eine Lösung von Sauerstoff in Wasser enthält auf 24000 Gewthle. Wasser nur 1 Gewthl. Sauerstoff. Bei den in Wasser sehr löslichen Gasen ist die Gewichtsmenge bedeutend und hier pflegt man auch die absorbirte, aufgenommene Menge in Gewichtsprocenten der Lösung anzugeben. Von Ammoniakgas nimmt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur etwa ein Drittheil seines Gewichtes auf.

Ohne Ausnahme wird das Lösungsvermögen des Wassers für Gase, das Absorptionsvermögen durch Erhöhung der Temperatur geschwächt, stets absorbirt kaltes Wasser mehr Gas als warmes Wasser. Wie bei der Angabe der Löslichkeit der starren Körper müssen daher die Angaben über die Löslichkeit eines Gases in Wasser von der Angabe der Temperatur begleitet sein. Die Absorptionscoëfficienten sind also bei höheren Temperaturen kleiner als bei niedrigen, und zwar ist diese Verringerung der Absorptionscoëfficienten stets anfangs eine schnellere als später bei höheren Temperaturen. Aus folgender Tabelle ist dies deutlich zu ersehen. Die Absorptionscoëfficienten beziehen sich dabei auf Atmosphärendruck:

1 Vol. Wasser absorbirt:

bei	Volume					
	Sauerstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Kohlensäure.	Schwefelwasserstoff.	Ammoniak.
0°	0·04114	0·0193	0·02035	1·7967	4·3706	1180·4
5	0·03628	0·0193	0·01794	1·4497	3·9652	—
10	0·03250	0·0193	0·01607	1·1847	3·5858	898·1
15	0·02989	0·0193	0·01478	1·0020	3·2326	—
20	0·02838	0·0193	0·01403	0·9014	2·9053	680·2
30	—	—	—	—	—	535·7
40	—	—	—	—	—	443·8
50	—	—	—	—	—	372·9
60	—	—	—	—	—	312·5
90	—	—	—	—	—	149·7
100	—	—	—	—	—	97·2

Das geringere Absorptionsvermögen des Wassers bei höherer Temperatur hat zur Folge, dass beim Erhitzen kalt bereiteter Lösungen der Gase Gas ausgetrieben wird. In den meisten Fällen entweicht beim Erhitzen

der Lösung bis zum Siedepunkte alles Gas, in einigen Fällen bleibt ein Theil Gas zurück; man muss dann annehmen, dass eine chemische Verbindung des gasförmigen Körpers mit Wasser entstanden ist.

Ausser von der Temperatur ist die Löslichkeit der Gase in Wasser von dem Drucke abhängig, unter welchem die Lösung bewerkstelligt wird. Von einem minder leicht verdichtbaren Gase absorbirt Wasser bei verschiedenem Drucke, bis zu einem gewissen Drucke, stets dasselbe Volumen, fällt und steigt also die Gewichtsmenge mit dem Fallen und Steigen des Druckes (William Henry). Es ist oben gesagt worden, dass 1 Vol. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 1 Vol. Kohlensäuregas absorbire. Da nichts über den Druck gesagt ist, so gilt die Angabe für den gewöhnlichen Druck, für den Druck einer Atmosphäre. Unter zwei Atmosphären Druck nimmt 1 Vol. Wasser ebenfalls 1 Vol. Kohlensäuregas auf. Da nun Kohlensäuregas unter zwei Atmosphären Druck zweimal so dicht ist, als Kohlensäuregas unter einer Atmosphäre Druck (2 Vol. Kohlensäure, unter einer Atmosphäre Druck gemessen, werden zu 1 Volumen unter zwei Atmosphären Druck, nach dem Mariotte'schen Gesetz), so enthält Wasser, welches unter zwei Atmosphären Druck mit Kohlensäuregas *gesättigt* ist, doppelt so viel Kohlensäuregas dem Gewichte nach, als Wasser, enthält, das unter dem Druck einer Atmosphäre mit dem Gase gesättigt ist. Bringt man solches Wasser unter den Druck einer Atmosphäre, indem man z. B. die Flasche öffnet, in welcher es sich befindet, so entweicht die Hälfte des Kohlensäuregases, es zeigt sich die Erscheinung des Moussirens. Das Moussiren, Schäumen, des Champagners, des Selterser Wassers u. s. w. hat hierin seinen Grund; es sind dies Flüssigkeiten, welche unter starkem Drucke mit Kohlensäuregas gesättigt wurden. Bringt man Wasser, welches Gas unter dem gewöhnlichen Drucke aufgenommen hat, unter die Glocke der Luftpumpe, so entweicht das Gas in dem Maasse, als Verdünnung der Luft, Verminderung des Druckes stattfindet. Boussingault fand, dass das Wasser in einer Höhe von 6000 bis 8000 Fuss nur ein Drittheil von dem Volumen der Luft enthält, das gewöhnlich in ihm enthalten ist; es können daher in den hochgelegenen Alpen-Seen keine Fische leben, weil die in dem Wasser enthaltene Luft nicht zum Athmen ausreicht.

Das eben besprochene Gesetz der Unabhängigkeit der absorbirten Gasmenge vom Druck bezeichnet man als Henry Dalton'sches Gesetz. Es ist jedoch nicht für alle Druckverschiedenheiten gültig, namentlich, wenn das Gas ein coërcibeles oder ein sehr leicht absorbirbares ist. Im letzteren Falle zeigt sich das Gesetz schon innerhalb geringer Druckverschiedenheiten nicht mehr gültig. So werden z. B. Salzsäure, Schwefligsäureanhydrid, Ammoniak sehr leicht von Wasser absorbirt. 1 g Wasser absorbirt aber unter einem Druck von P Millimetern Quecksilberhöhe von diesen Gasen:

Chlorwasserstoff bei 0°.		Schwefligsäureanhydrid bei 20°.		Ammoniak bei 0°.	
$P =$ 100 mm	: 0·657 g	$P =$ 100 mm	: 0·016 g	$P =$ 100 mm	: 0·280 g
500	: 0·782	500	: 0·071	500	: 0·692
1000	: 0·856	1000	: 0·137	1000	: 1·126

Statt dass also die absorbirten Gewichtsmengen dem Druck proportional sind, nehmen sie stets in viel kleinerem Verhältniss zu. Bei höherer Temperatur dagegen, bei welcher, wie wir gesehen, die Löslichkeit in Wasser sehr verringert wird, ist das Gesetz wieder gültig, so für Schwefligsäuregas bei 50°, für Ammoniakgas bei 100°.

Wie gashaltiges Wasser beim Erhitzen und bei Verminderung des Druckes Gas entlässt, so entlässt es auch Gas, wenn es gefriert, wie die Luftblasen im Eise zeigen. Schütteln oder Erschütterung, Einwerfen von eckigen Körpern, Auflösen von anderen Körpern hat ebenfalls oft Gasentwickelung zur Folge. So moussirt Champagner stärker, wenn man das Glas erschüttert, oder wenn man ihn mit einer Brotrinde umrührt; so moussiren Selterser Wasser und Weissbiere stark beim Einschütten von Zuckerpulver.

Das specifische Gewicht der Lösungen der Gase in Wasser ist nach der Natur des Gases bald grösser, bald kleiner als das des Wassers. Die Lösung von Chlorwasserstoffsäuregas in Wasser hat z. B. ein grösseres specifisches Gewicht als Wasser, die Lösung von Ammoniakgas hat ein geringeres specifisches Gewicht. Auch hier ist das specifische Gewicht für einen bestimmten Gehalt der Lösung ein bestimmtes, unabänderliches und es sind für die Lösungen, bei denen genaue Kenntniss des Gehalts erforderlich ist, Tabellen entworfen, welche den Gehalt bei den verschiedenen specifischen Gewichten angeben.

Auf welche Weise das specifische Gewicht der Lösungen von starren Körpern, Flüssigkeiten und Gasen in der Regel ermittelt wird, wenn es sich darum handelt, aus demselben den Gehalt zu erfahren, darüber ist in der Einleitung ausführlich geredet worden.

Aus einem Gasgemenge nimmt Wasser so viel von den einzelnen Gasen auf, als deren Löslichkeit und dem Drucke entspricht, den jedes einzelne Gas auf das Wasser ausüben würde. Man nennt diesen Druck den Partialdruck des Gases. Nehmen wir an, dass der Druck der atmosphärischen Luft zu $^4/_5$ von dem Stickstoffgase und zu $^1/_5$ von dem Sauerstoffgase ausgeübt werde, so absorbirt 1 Vol. Wasser von dem Sauerstoffgase der atmosphärischen Luft $^1/_5 \times 0{\cdot}029$, das ist 0·0058 Vol., von dem Stickstoffgase $^4/_5 \times 0{\cdot}014$, das ist 0·0112 Vol. Die atmosphärische Luft, welche ziemlich genau 21 Vol. Sauerstoffgas auf 79 Vol. Stickstoffgas enthält, wird daher nicht als Ganzes vom Wasser aufgenommen, sondern das Sauerstoff-

gas wird, dem angegebenen Verhältnisse entsprechend, reichlicher aufgenommen, als das Stickstoffgas. Das Verhältniss ist 0·0058 Vol. Sauerstoffgas auf 0·0112 Vol. Stickstoffgas, dies ist für 100 Vol. der beiden Gase 34 Vol. Sauerstoffgas, 66 Vol. Stickstoffgas. Während also die gewöhnliche Luft 21 Volumprocente Sauerstoffgas auf 79 Vol. Stickstoffgas enthält, finden sich in der Luft, die vom Wasser aufgenommen ist, 34 Volumprocente Sauerstoffgas auf 66 Volumprocente Stickstoffgas. (Vgl. S. 44.)

Ebenso wie durch Erhitzen verliert mit einem Gas gesättigtes Wasser auch beim Stehen an der Luft allmälig alles Gas, wenn dies nicht in der Atmosphäre enthalten ist. Eine gesättigte Ammoniakgaslösung entlässt z. B. beim Stehen in offenen Gefässen allmälig alles Ammoniakgas, da in der Luft so gut wie gar kein Ammoniak vorhanden ist, der Partialdruck desselben also fast Null ist. In einem geschlossenen Raum dagegen entweicht nur so lange Ammoniak, bis der Gehalt der rückständigen Lösung an Ammoniakgas dem in dem Raume herrschenden Partialdruck entspricht. Ebenso verhalten sich alle wirklichen Gasabsorptionen.

Auch wenn eine Flüssigkeit durch Kochen von dem absorbirten Gase befreit wird, spielt die Abhängigkeit der Absorptionsgrösse von dem *Partialdruck* eine grosse Rolle. Die siedende Flüssigkeit ist mit einem Gemenge ihres Dampfes und des absorbirt gewesenen Gases in Berührung und die noch absorbirte Menge entspricht ausser dem Absorptionscoëfficienten für die Siedetemperatur dem Partialdruck des Gases in dem Gemenge mit Dampf. Mit dem Entweichen des Dampfes wird aber zugleich auch ein Theil des Gases entfernt und dem entsprechend der Partialdruck desselben und damit die Menge des absorbirten Gases verringert, bis diese fast gleich Null geworden [1]).

Wasser, welches bereits einen anderen Körper gelöst enthält, absorbirt meistens weniger Gas als reines. Eine Salzlösung, verdünnte Schwefelsäure, Alkalilösungen nehmen daher weniger Gas auf, und bringt man solche Substanzen in Wasser, das mit einem Gase vollständig gesättigt ist, so entweicht ein Theil des Gases. Kalihydrat entwickelt z. B. aus einer Ammoniaklösung sofort Ammoniakgas, Schwefelsäure aus wässeriger Salzsäure Salzsäuregas. Natürlich ist hier nur von solchen Substanzen die Rede, die nicht mit dem Gase eine chemische Verbindung eingehen. Wird durch Zusatz eines Salzes die Absorptionsfähigkeit wesentlich erhöht, wie z. B. für Kohlensäure durch gewöhnliches Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 + 12 H_2O$), für Stickoxyd durch Eisenvitriol (Ferrosulfat, $FeSO_4 + 7 H_2O$), so scheint immer eine wenn auch nur lose chemische Verbindung zu entstehen, obgleich die genannten Gase durch Erhitzen oder entsprechend verminderten Druck vollständig wieder ausgetrieben werden können.

Bei den Lösungen von Salzen wurde wie wir vorher gesehen haben, im Allgemeinen Wärme gebunden, wenn nicht eine Vereinigung des Salzes mit Wasser stattfand. Umgekehrt wird bei der Absorption von Gasen durch Wasser Wärme frei, indem die sogenannte latente Verdampfungswärme abgegeben wird. Die eintretende Temperaturerhöhung ist desto

[1]) Solche Gase, welche eine grosse Verwandtschaft zum Wasser haben, machen hiervon eine Ausnahme. So ist z. B. bei einer gewissen Concentration wässerige Salzsäure unzersetzt destillirbar. Es ist dies ausführlich bei der Salzsäure besprochen.

bedeutender, je reichlicher und schneller das Gas absorbirt wird. So erhitzt sich z. B. Wasser sehr stark, wenn Ammoniakgas in schnellem Strom eingeleitet wird, noch stärker beim Einleiten von Salzsäure.

Kenntniss der Löslichkeit oder Unlöslichkeit der verschiedenen Körper und des Grades der Löslichkeit der löslichen ist für den Chemiker von der allergrössten Wichtigkeit. Sie macht es häufig möglich, die Wirkungen, welche die verschiedenen Körper in Lösungen auf einander ausüben, vorherzusehen, denn die Wechselwirkungen, welche beim Zusammentreffen von Lösungen stattfinden, werden vorzugsweise mit von Löslichkeit und Unlöslichkeit bestimmt, und sie belehrt über die Art und Weise, wie chemische Verbindungen darzustellen sind.

Von den nichtmetallischen Elementen werden Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Stickstoffgas in sehr geringer Menge absorbirt, in grösserer Menge das Chlorgas; Jod ist nur wenig lölich, Brom mehr löslich. Alle anderen Nichtmetalle sind unlöslich.

Kein einziges Metall wird als solches von Wasser gelöst, aber die Alkalimetalle zersetzen bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser und es entstehen Lösungen von Hydroxyden.

Die meisten der anorganischen Säuren sind löslich in Wasser, nur die Kieselsäure und manche Metallsäuren sind unlöslich, können aber zum Theil ebenfalls als lösliche Hydroxyde erhalten werden.

Von den Sauerstoffbasen sind die Alkalien und alkalischen Erden löslich; die Erden und Erzmetalloxyde sind unlöslich bis auf Thalliumoxydul, Lanthanoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd, von welchen das erstere in Wasser leicht löslich, die letzteren nicht ganz unlöslich sind.

Die Sulfurete der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle sind löslich, alle übrigen Sulfurete und Sulfide sind unlöslich. Schwefelwasserstoffgas wird von Wasser absorbirt, indess nicht reichlich.

Ausserordentlich viele neutrale Sauerstoffsalze sind löslich, unlöslich sind einige Schwefelsäuresalze (von Baryt, Strontian, Kalk, Bleioxyd), so wie die Kohlensäure-, Phosphorsäure-, Kieselsäure-, Borsäure-, Arsensäuresalze, ausgenommen die der Alkalien. Die meisten basischen Salze sind unlöslich, dagegen löslich die meisten sauren Salze, auch die der Kohlensäure, Phosphorsäure etc. Von den Haloidsalzen sind die, welche Chlor und Brom enthalten, meist löslich. Doppelsalze sind meist löslich mit Ausnahme der Doppelsalze, welche die Kieselsäure bildet.

Von den organischen Verbindungen löst Wasser vorzüglich die sauerstoffreicheren auf, namentlich Zucker, Gummi, viele Säuren; unlöslich sind Holzfaser, Stärkemehl, Harze, Fette, die meisten organischen Basen.

Zur Bestimmung der Löslichkeit verfuhr man früher in der Weise, dass man eine warmgesättigte Lösung der betreffenden Substanz an einen Ort stellte, dessen Temperatur möglichst wenig schwankte, dann eine bestimmte Menge (etwa 25 cbcm) abmaass oder besser abwog und nun die Menge des gelösten Salzes durch Verdampfen in einem kleinen tarirten Becherglase bestimmte. Diese Methode hat den Nachtheil, dass die warmgesättigte Lösung oft selbst durch tage- oder wochenlanges Stehen auch bei gleichbleibender Temperatur nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann, sondern immer noch Substanz, und zwar in Krystallen, ausscheidet. Es rührt dies von den eigenthümlichen vorhin (S. 177) erwähnten Löslichkeitserscheinungen der Krystalle her.

Dieser Uebelstand wird vermieden, wenn die Bildung grosser Krystalle durch heftige Bewegung der Flüssigkeit verhindert wird. Victor Meyer[1]) gründet hierauf folgende sehr zuverlässige Methode, deren Ausführung nur wenige Stunden in Anspruch nimmt.

Die bezüglich ihrer Löslichkeit zu untersuchende Substanz wird in einem 50 bis 60 cbcm fassenden Reagensglas in heissem Wasser gelöst, nach erfolgter Lösung das Reagensglas in ein geräumiges Becherglas mit kaltem Wasser gestellt und mit einem scharfkantigen Glasstab der Inhalt des Rohrs so lange heftig umgerührt, bis derselbe die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen hat. Man lässt nun das Ganze einige Zeit (ungefähr zwei Stunden) stehen, notirt die Temperatur des ebenfalls umgerührten Wassers im Becherglase, rührt den Inhalt des Rohrs nochmals mit dem Glasstab sehr heftig um, filtrirt dann sofort die für die Bestimmung erforderliche Menge durch ein trockenes Faltenfilter in einen (mit dem Deckel) gewogenen Tiegel und wägt die Flüssigkeit und dann den Abdampfungsrückstand. Es ist hierbei einerlei, ob man die Substanz nach dem Erkalten zwei Stunden oder tagelang stehen lässt. Zweckmässig führt man zwei Bestimmungen in zwei gleich grossen Reagensgläsern neben einander aus. — Die Rechnung ist sehr einfach. Bei einer Löslichkeitsbestimmung von chlorsaurem Kalium ergaben z. B. 10·9800 g Lösung von 18^0 0·7025 g Rückstand. Man hat also 10·9800 : 0·7025 = 100 : x; x ergiebt sich zu 6·83. 100 Theile Wasser von 18^0 lösen also 6·83 Thle. chlorsaures Kalium.

Zur Bestimmung der Löslichkeit bei höheren Temperaturen hat Victor Meyer ebenfalls ein sehr zweckmässiges Verfahren angegeben. Der dazu nöthige Apparat ist in Fig. 112 abgebildet. Die Auflösung der Substanz sammt den ungelösten Krystallen kommt in die (ungefähr 40 cbcm fassende) Kugelröhre *a*. Dieselbe ist zweckmässig schon vorher auf die entsprechende Temperatur erhitzt. Das untere Ende der beiderseitig offenen Kugelröhre ist durch einen (in der Figur nicht sichtbaren) einmal durchbohrten Kautschukpfropf geschlossen, dessen Durchbohrung wiederum durch den Glasstab *b* verschlossen ist. Die Kugelröhre *a* steckt unten in dem dickwandigen Stück Kautschukschlauch *c*, welcher eine luftdichte Verbindung zwischen ihr und dem das trockene Papierfilter tragenden Trichter *f* herstellt. Letzterer befindet sich in der einen Oeffnung eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens *g*, welcher den für die Aufnahme des Filtrats bestimmten ungefähr 30 bis 40 cbcm fassenden Kolben *n* schliesst. Die durch die hineinfiltrirende Flüssigkeit verdrängte Luft entweicht aus dem Kolben durch das aus einem Glasstück bestehende Chlorcalciumrohr *h*, das, einmal gefüllt, für zahlreiche Versuche ausreicht. An seinem oberen Ende ist es durch einen Kautschukschlauch *o* mit dem die Communication mit der Atmosphäre herstellenden Glasrohr *i* verbunden. Letzteres, sowie das obere Ende der Kugelröhre *a*, steckt in einem weiten Kautschukpfropfen *k*, welcher die die ganze Vorrichtung umschliessende (ungefähr 300 mm lange und 77 mm weite) Glasallonge *l* schliesst und durch dessen dritte Durchbohrung (bei *m*) ein Strom Wasserdampf durch den Apparat geleitet wird. Vor dem Versuche wird der

[1]) Deutsch. chem. Ges.-Ber. 1875, 998.

Kolben *n* zusammen mit dem Chlorcalciumröhrchen *h* (ohne Kork- oder Kautschukverschluss) gewogen, dann die Theile des Apparats verbunden und für dichten Schluss durch Ligaturen am Stopfen *g* und Kautschuk-

Fig. 112.



schlauch *o* gesorgt. Das obere Ende der Röhre kann man zweckmässig mit einer Chlorcalciumröhre verbinden, um zu verhindern, dass durch dieselbe Feuchtigkeit aus der Luft angezogen wird. Man leitet nun einen kräftigen Dampfstrom durch den Apparat, während man von Zeit zu Zeit durch heftiges Auf- und Abschieben des dicken Silber- oder Platindrahtes *p*, welcher, unten spiralförmig gewunden, ganz lose den Glasstab *b* umgiebt, die Flüssigkeit, und die Krystalle im Kugelrohr *a* innig mit einander mischt. Nach ungefähr 15 Minuten währendem Durchleiten des Dampfstromes ist die Temperatur constant, die Lösung im Kugelrohr zeigt dann die dem Barometerstande entsprechende Siedetemperatur des Wassers, die aus der Tabelle, Seite 169 ersehen werden kann.

Man öffnet nun, während fortdauernd Dampf durch den Apparat strömt, durch langsames Emporziehen des unten etwas zugespitzten Glasstabes *b* das untere Ende der Kugelröhre und hat es somit in der Gewalt, die Flüssigkeit langsam oder schnell filtriren zu lassen. Die aus dem Kolben *n* verdrängte Luft entweicht durch das Chlorcalciumrohr, in welchem der Wasserdampf zurückgehalten wird. Bei nicht zu wenig Lösung kann dies Rohr übrigens auch unbeschadet der Genauigkeit weggelassen und durch einen Kautschukschlauch ersetzt werden, da die Menge des entweichenden Wasserdampfes nur sehr gering ist. Bei Substanzen, welche schwierig filtriren, kann man an dem Rohr *i* einen Schlauch anbringen und durch Saugen die Filtration beschleunigen. Nach beendigter Filtration lässt man erkalten, trocknet den Kolben *n* und das Chlorcalciumrohr mit Fliesspapier gut ab und wägt sie nach Entfernung des Pfropfens *g* und des Trichters *f*. Man spült dann den Inhalt des Kolbens in eine gewogene Schale und bestimmt den Abdampfungsrückstand. Durch Anwendung der Dämpfe niedriger siedender Flüssigkeiten oder durch Füllen der Allonge mit heissem Wasser kann man mit diesem Apparat auch die Löslichkeit für niedrigere Temperaturen bestimmen.

Zur Bestimmung des Absorptionscoëfficienten wenig löslicher Gase bedient man sich des Bunsen'schen Absorptiometer (Fig. 113 und Fig. 114); *e* ist eine genau calibrirte Eudiometerröhre, die über Quecksilber auf gewöhnliche Weise zum Theil mit dem betreffenden Gase gefüllt wird. Nachdem das Volum des eingebrachten Gases genau gemessen, wird eine bestimmte Menge völlig luftfreien Wassers in das Rohr gebracht und dasselbe nun vermittelst des eisernen Gestelles *aa* auf eine Kautschukplatte fest aufgeschraubt. Das so geschlossene Rohr bringt man dann in den Glascylinder *gg*, der unten etwas Quecksilber und darüber Wasser enthält und mit dem Deckel *p* luftdicht verschlossen werden kann. Durch Schütteln des ganzen Instruments wird dann eine vollständige Absorption erzielt, wodurch im Innern des Rohrs *e* ein luftverdünnter Raum entsteht. Man schraubt nun das Eudiometerrohr von der Kautschukplatte los und lässt Quecksilber in das Innere des Rohres eintreten. Damit sich nur das Rohr, nicht das Gestell bei dem Schrauben dreht, sind die Federn *cc* angebracht, welche in zwei perpendiculär laufende Falze der inneren Höhlung des Fusses *f* passen, so dass sich das Gestell des Rohrs nur mit gleitender Reibung auf und nieder bewegen kann. Die Röhren *rr* dienen zum Eingiessen und Ablassen von Quecksilber, um das Niveau des letzteren im inneren Glascylinder beliebig ändern und so jeden gewünschten Druck in dem Absorptionsrohr erzeugen zu können.

Sobald sich das Volum des Gases nicht mehr ändert, liest man dasselbe genau ab und beobachtet die Temperatur des äusseren Wassers mit dem kleinen Thermometer *k*. Aus der Differenz der Volume des eingebrachten und des jetzt rückständigen Gases ergibt sich die Menge des absorbirten Gases, und da das Volum des in das Eudiometerrohr eingebrachten Wassers bekannt ist, so sind alle Daten zur Berechnung des Absorptionscoëfficienten vorhanden [1]).

[1]) Die Art und Weise der Rechnung ist ausführlich in Bunsen's Gasometrische Methoden, S. 149, angegeben.

Weil das Wasser ein Auflösungsmittel für so verschiedenartige Körper ist, so kann das in der Natur vorkommende Wasser fast niemals rei-

Fig. 113.

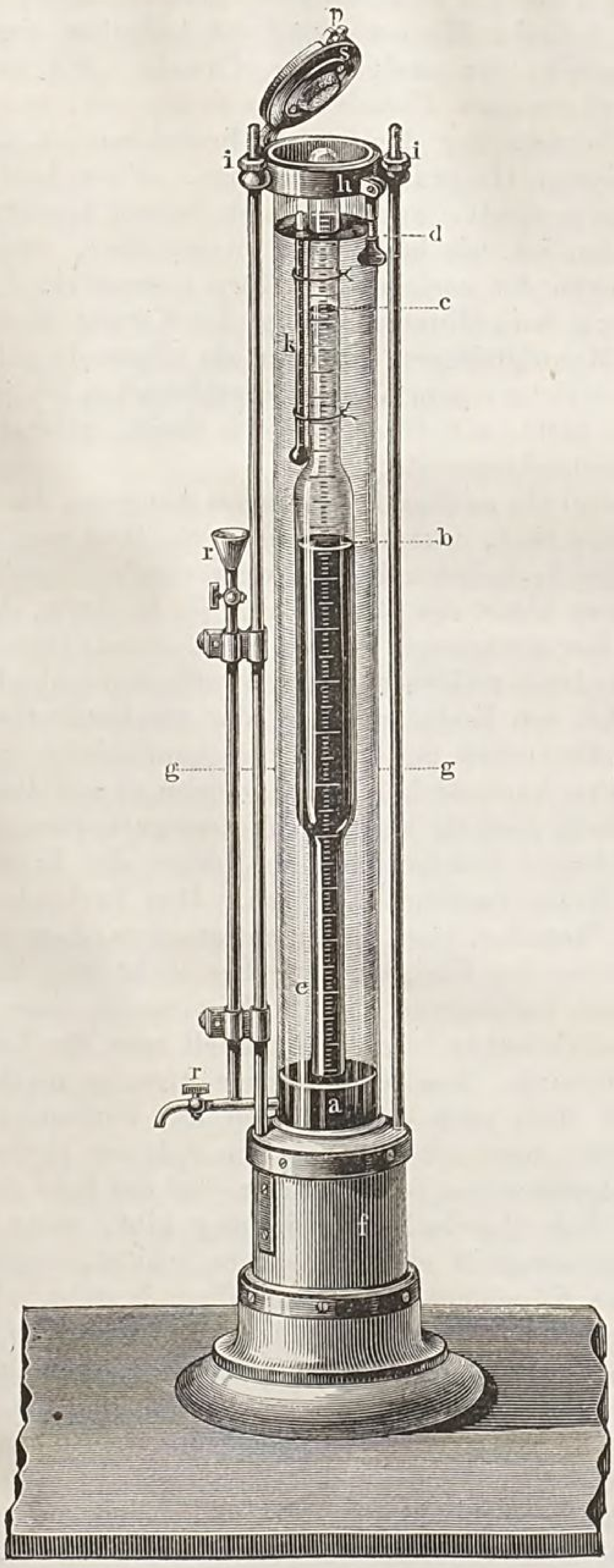
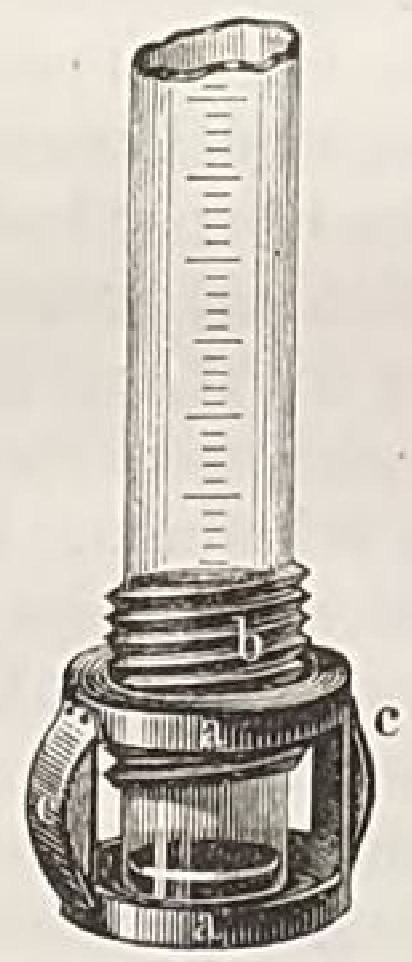


Fig. 114.



nes Wasser sein, sondern muss es von den löslichen Stoffen enthalten, mit denen es in Berührung kam oder noch ist. Ehe näher hiervon die Rede

sein kann, ist es nöthig, Allgemeines über Erkennung, Auffindung und Bestimmung der Körper mitzutheilen.

Von der Erkennung, Auffindung und Bestimmung der Körper. Das Nachweisen, Auffinden und die Gewichtsbestimmung der chemischen Verbindungen und der Elemente sind die Aufgaben eines besonderen Zweiges der Chemie, der analytischen Chemie. Die analytische Chemie stellt aus der allgemeinen Chemie Alles zusammen, was zur Erkennung und Gewichtsbestimmung der Körper brauchbar ist, und lehrt, davon den zweckmässigsten Gebrauch zu machen. Eine Analyse wird eine qualitative Analyse genannt, wenn sie sich darauf beschränkt, zu ermitteln, was vorhanden ist, sie heisst eine quantitative, wenn sie zugleich die Gewichtsmengen der vorhandenen Körper ermittelt.

Was zur Erkennung und Unterscheidung der Körper dienen kann, ist so ausserordentlich Mannigfaltiges, dass man als allgemein gültig sagen darf, jede Eigenschaft, welche einem Körper eigenthümlich ist, jedes Verhalten, das ein Körper nicht mit einem anderen theilt, gibt ein Erkennungsmittel und Unterscheidungsmittel ab.

Manche Körper haben ein so charakteristisches Aeussere, dass sie ohne Weiteres als das, was sie sind, erkannt werden. So lässt sich z. B. das Quecksilber nicht mit einem anderen Körper verwechseln.

Bei anderen Körpern bietet der Geruch, den sie besitzen, das Mittel dar, sie zu erkennen. Der erstickende Geruch, welcher sich beim Verbrennen von Schwefel zeigt, ist der Geruch des Schwefligsäureanhydrids; der Geruch des Essigs rührt von Essigsäure her; der stechende Geruch des Salmiakspiritus der Apotheken ist der Geruch des Ammoniaks. Schwefligsäureanhydrid, Essigsäure, Ammoniak haben also einen so auffallenden und charakteristischen Geruch, dass sie leicht an diesem zu erkennen sind.

In Verbindungen haben bekanntlich die Körper die Eigenschaften nicht, welche sie im freien Zustande besitzen. Den Verbindungen des Quecksilbers, z. B. dem Zinnober, lässt sich nicht ansehen, dass sie Quecksilber enthalten; die Salze der Essigsäure riechen nicht wie Essigsäure. Vermuthet man in einer Verbindung das Vorhandensein eines Körpers, der im freien Zustande erkennbar ist, so behandelt man die Verbindung so, dass der Körper frei wird. Aus jedem Essigsäuresalze macht Schwefelsäure die Essigsäure frei; man erkennt also das Vorhandensein von Essigsäure in einem Salze, man erkennt, dass ein Salz ein Essigsäuresalz ist, wenn sich beim Aufgiessen von Schwefelsäure auf das Salz der Geruch der Essigsäure zeigt. Jede Quecksilberverbindung gibt, wenn man sie mit gebranntem Kalk gemengt in einer Glasröhre erhitzt, einen grauen Anflug, der aus kleinen Kügelchen von Quecksilber besteht. Will man wissen, ob eine Flüssigkeit ein Quecksilbersalz enthält, so darf man nur einen Tropfen derselben auf blankes Kupfer bringen; das Quecksilber wird von dem Kupfer abgeschieden, es entsteht ein Flecken auf dem Kupfer, der, gerieben, silberweiss erscheint; das Kupfer wird amalgamirt, wie man sagt.

Manche Körper geben Verbindungen, die sämmtlich, oder doch in der Regel, eine bestimmte Farbe haben. Die wasserhaltigen Salze des Kobaltoxyduls sind z. B. roth gefärbt und geben, wenn sie löslich, rothe Lösungen; die wasserhaltigen Nickeloxydulsalze sind grün und geben grüne Lösungen; die Uranoxydsalze sind gelb und geben gelbe Lösungen;

die wasserhaltigen Kupferoxydsalze sind blau und geben blaue Lösungen. Die blaue Farbe einer Flüssigkeit lässt daher schon vermuthen, dass in derselben ein Kupferoxydsalz vorhanden sein werde; bringt man in dieselbe, nachdem sie, wenn nöthig, sauer gemacht worden, ein Stückchen blankes Eisen, z. B. eine Nähnadel oder Messerklinge, und wird das Eisen verkupfert, so ist das Vorhandensein von Kupfer in der Flüssigkeit dargethan.

Sehr gewöhnlich reichen aber die physikalischen Eigenschaften zur Erkennung und Unterscheidung der Körper nicht aus. Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind drei farblose, geruchlose und geschmacklose, also einander völlig gleichende Gase; Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure sind in mit Wasser verdünntem Zustande sämmtlich farblose, sauer schmeckende Flüssigkeiten, und viele Salze gleichen einander im Aeusseren zum Verwechseln, z. B. Chlorkalium und Jodkalium. Wie erkennt und unterscheidet man die Körper in solchen Fällen? Durch das verschiedene chemische Verhalten. Soll ein Körper als ein eigenthümlicher dastehen, so muss er sich wenigstens in einer Beziehung anders verhalten als alle übrigen Körper, denn zwei Körper, die sich völlig gleich verhalten, sind natürlich dieselben Körper. Um daher einen Körper in solchen Fällen als das, was er ist, zu erkennen, muss man ihn in Lagen bringen, in denen er sein eigenthümliches, sein charakteristisches Verhalten zeigen kann. Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Stickstoffgas lassen sich z. B. leicht unterscheiden, indem man ein brennendes Licht in dieselben bringt, z. B. ein Stückchen Wachsstock, auf einen hakenförmigen Draht gesteckt und angezündet (Seite 13). Wasserstoffgas entzündet sich, Sauerstoffgas und Stickstoffgas sind nicht brennbar; im Sauerstoffgase brennt die Flamme mit erhöhtem Glanze, in Stickstoffgas erlischt sie.

Am häufigsten erkennt man die Körper mit Hülfe von sogenannten R e a g e n t i e n. Geben nämlich Körper, wenn sie in Wechselwirkung mit einander gebracht werden, Veranlassung zu sehr augenfälligen Erscheinungen, veranlassen sie z. B. die Entstehung eigenthümlich gefärbter oder eigenthümlich auftretender Verbindungen, so können diese Körper als Erkennungsmittel, als Reagentien, für einander dienen. Wo z. B. freies Jod und Stärkemehl bei Gegenwart von Wasser mit einander zusammentreffen, bildet sich augenblicklich eine prächtig blaue Verbindung der beiden Körper. Jod ist daher ein Erkennungsmittel, ein Reagens für Stärkemehl, und Stärkemehl (am besten mit Wasser zu dünnem Kleister gekocht) ein Erkennungsmittel für freies Jod. — Die Schwefelsäure bildet mit der Base, welche Baryt heisst, ein sowohl in Wasser als auch in Säuren ganz unlösliches, weisses, pulveriges Salz; bringt man daher eine Flüssigkeit, welche Schwefelsäure, und eine Flüssigkeit, welche Baryt enthält, zusammen, so scheidet sich augenblicklich schwefelsaures Baryum als ein weisser, pulveriger Niederschlag aus. Schwefelsäure ist daher ein Reagens auf Baryt und Baryt ein Reagens auf Schwefelsäure. — Gibt man zu verdünnter Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) eine Silbersalzlösung, so fällt sogleich eine Verbindung des Silbers mit Chlor, das Chlorsilber, als ein weisser Niederschlag nieder, der sich beim Umrühren zu käsigen Flocken vereinigt. — Mit Hülfe von Barytlösung und Silbersalzlösung ist man daher im Stande, die oben erwähnten drei Säuren, die Schwefelsäure, die Salzsäure und die Salpetersäure, von einander zu unterscheiden. Die

Säure, in welcher durch Baryt ein Niederschlag entsteht, ist Schwefelsäure, die Säure, in welcher Silbersalzlösung einen weissen, käsigen Niederschlag hervorbringt, ist Salzsäure, die Säure, welche weder durch Baryt noch durch Silbersalz afficirt wird, ist Salpetersäure.

Zwei Körper lassen sich unter allen den Umständen als Erkennungsmittel, als Reagentien, für einander benutzen, unter welchen die charakteristischen Erscheinungen sich zeigen können. Schwefelsäure und Baryt sind z. B. nicht allein im freien Zustande Reagentien auf einander, sie sind es auch in allen ihren löslichen Verbindungen. Bringt man z. B. die Lösung eines Baryumsalzes und die Lösung eines Schwefelsäuresalzes zusammen, so entsteht durch Wechselzersetzung der weisse Niederschlag von schwefelsaurem Baryum, wie bei dem Zusammenbringen der freien Base und der freien Säure. Eben so kann ein Silbersalz unter allen den Umständen als Reagens auf Chlor benutzt werden, unter denen die Bildung von Chlorsilber möglich ist.

Der Gegensatz ergibt sich hieraus von selbst. Unter Umständen, unter denen die Entstehung der charakteristischen Erscheinungen unmöglich ist, können dieselben Körper nicht als Reagentien für einander dienen. Gibt man z. B. zu einer Lösung von Jodkalium oder einer analogen Jodverbindung Stärkemehl (dünnen Stärkekleister), so zeigt sich keine Veränderung, weil unter diesen Umständen die Bildung von blauem Jodstärkemehl nicht eintreten kann. Fügt man aber ein wenig Chlor, oder besser rothe Salpetersäure, hinzu, so machen diese das Jod aus der Verbindung frei und augenblicklich zeigt sich die prächtig blaue Färbung. Auf diese Weise kann das Jodkalium von dem ihm im Aeussern ganz ähnlichen Chlorkalium sogleich unterschieden werden. In der Chlorsäure und Ueberchlorsäure lässt sich nicht, wie in der Chlorwasserstoffsäure und den Metallchloriden, durch ein Silbersalz das Chlor nachweisen, weil nicht die Möglichkeit da ist, dass sich Chlorsilber bilden kann.

Die Prüfung oder Untersuchung der Körper auf das, was sie sind oder was sie enthalten, besteht, wie man erkennt, in einem Anfragen. Man fragt auf das Vorhandensein des einen oder anderen Körpers an, indem man ihn, wie schon oben gesagt, in die Lage bringt, dass er sein charakteristisches Verhalten zeigen kann, und erhält nun entweder eine bejahende oder verneinende Antwort. Soll z. B. ermittelt werden, ob Brunnenwasser Schwefelsäuresalze enthält, so fragt man mit einem Baryumsalze darauf an. Man macht das Wasser durch ein paar Tropfen Salzsäure sauer, um die Kohlensäuresalze, die vorkommen können, zu zersetzen, und gibt dann einige Tropfen von der Lösung eines Baryumsalzes hinzu. Entsteht ein weisser Niederschlag oder eine weisse Trübung, so ist das Vorhandensein von Schwefelsäuresalz dargethan, zeigt sich keine Trübung, so ist auch keine Spur von Schwefelsäuresalz in dem Wasser enthalten.

Am häufigsten geschieht das Anfragen mittelst der Reagentien auf die Weise, dass man die Lösungen der Reagentien mit Lösungen des zu untersuchenden Körpers zusammenbringt (Untersuchung auf nassem Wege). Oft lässt man aber auch die Körper in hoher Temperatur, bei Glühhitze, auf einander wirken, wenn auf diese Weise charakteristische Erscheinungen zu erhalten sind (Untersuchung auf trocknem Wege). Schmilzt man z. B. eine Manganverbindung mit kohlensaurem Natrium unter Luftzutritt, so entsteht eine blaugrüne Masse von mangansaurem Natrium; durch

Schmelzen eines Körpers mit kohlensaurem Natrium kann man daher jede Spur von Mangan, die er enthält, erkennen. Kobaltoxydul ertheilt Glasflüssen beim Schmelzen eine schön blaue Farbe (blaues Glas); die geringsten Mengen einer Kobaltverbindung lassen sich auf diese Weise, d. h. durch Schmelzen mit einem Glasflusse, sichtbar machen.

Zu den Untersuchungen auf trockenem Wege benutzt man meistens das Löthrohr, ein kleines Gebläseinstrument, mit dessen Hülfe man die Flamme einer Lampe auf die Körper wirken lässt, die sich dabei auf einer Unterlage von Kohle oder auf Platinblech oder Platindraht befinden. Als Glasfluss wendet man Phosphorsalz ($NH_4NaHPO_4 + 4H_2O$) oder Borax ($Na_2Bo_4O_7 + 10H_2O$) an, welche beide in hoher Temperatur zu farblosem Glase schmelzen. Das Löthrohr, eines der unentbehrlichsten Instrumente für den Chemiker, ist in Fig. 113 und 114 abgebildet. Es besteht aus drei Theilen, einer zweckmässig mit einem Hornmundstück versehenen Röhre *ab*, durch welche man mit dem Munde Luft einbläst, einem kleinen cylindrischen Gefäss *cd*, das als Windkasten dient, und der kleineren Röhre *fg*, welche am vorderen Ende entweder durch ein fein durchbohrtes Platinplättchen geschlossen ist, oder besser eine fein durchbohrte, luftdicht aufgedrehte Platinkappe *h* (Fig. 113, vergrössert *b*, Fig. 114) trägt. Bei Anwendung von Leuchtgas setzt man am besten in den Bunsen'schen Brenner eine platt zulaufende Röhre ein (Fig. 115), die oben einen etwas schief aufwärts gerichteten 1 cm langen und $1^1/_2$ bis 2 cm breiten Spalt hat. Man unterscheidet zwischen der Oxydations- und Reductionsflamme. Um die letztere, Fig. 115, hervorzubringen, hält man das Löthrohr so, dass seine Spitze sich am Rande der Flamme befindet, und bläst in die nicht zu schwache Flamme einen nur mässigen Luftstrom ein. Es entsteht dann zwischen dem inneren, bläulichen und dem äusseren, kaum sichtbaren Theile der Flamme eine leuchtende und reducirende Zone, deren heissester Punkt etwas vor der Spitze des inneren Flammenkegels liegt. Die Oxydationsflamme, Fig. 116 (a. f. S.), erhält man, wenn man die Spitze des Löthrohrs ein wenig weiter in die Flamme einschiebt, und bei schwächerer Gasflamme etwas stärker bläst. Es entsteht dann ein spitzer, bläulicher, nur vorn ein wenig leuchtender Flammenkegel, umgeben von einem dünnen, spitzen, hellbläulichen, kaum sichtbaren Mantel. An der Spitze

Fig. 113.

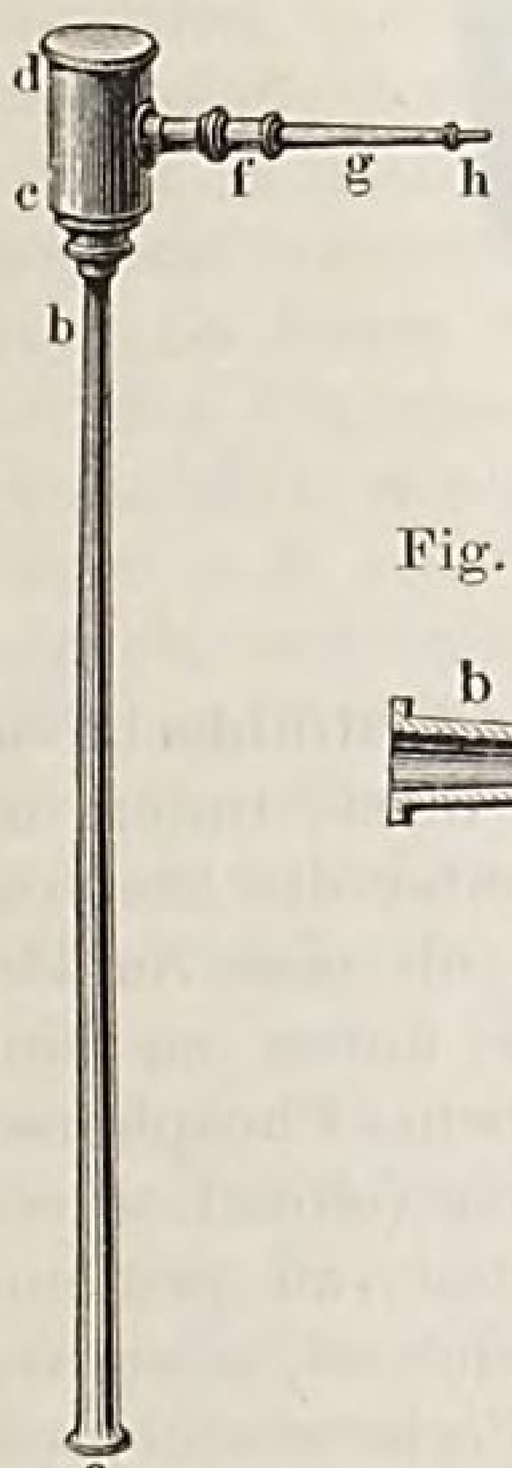


Fig. 114.

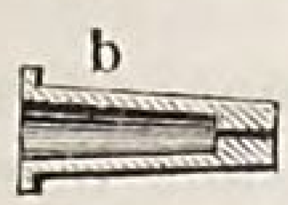
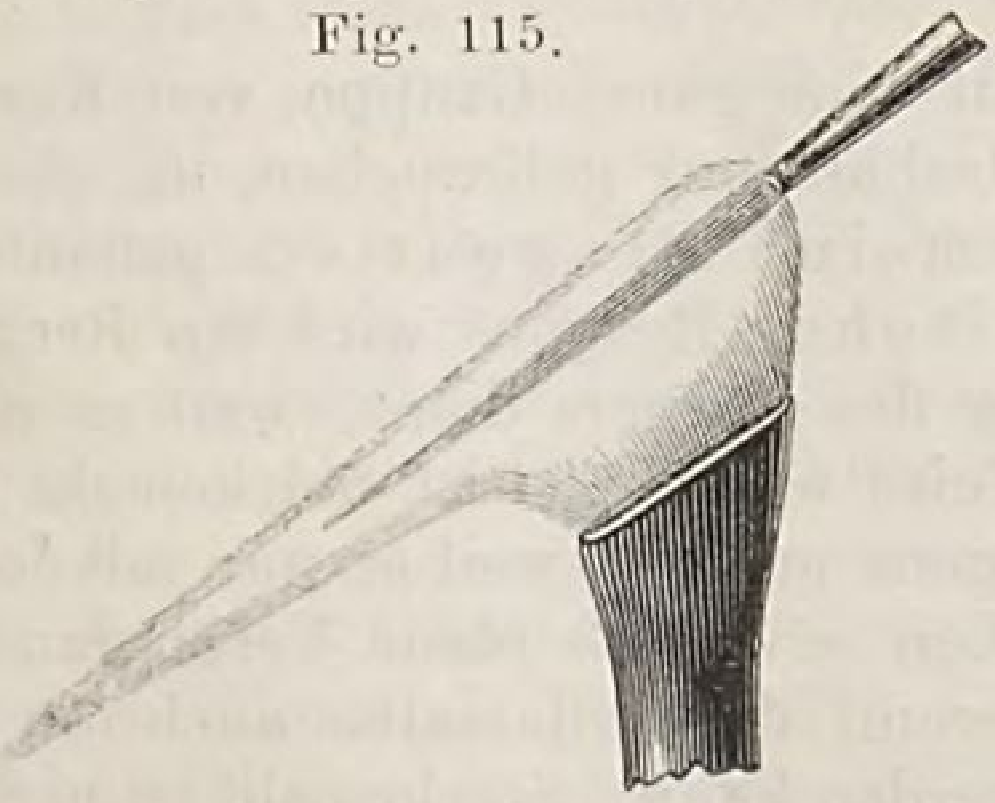
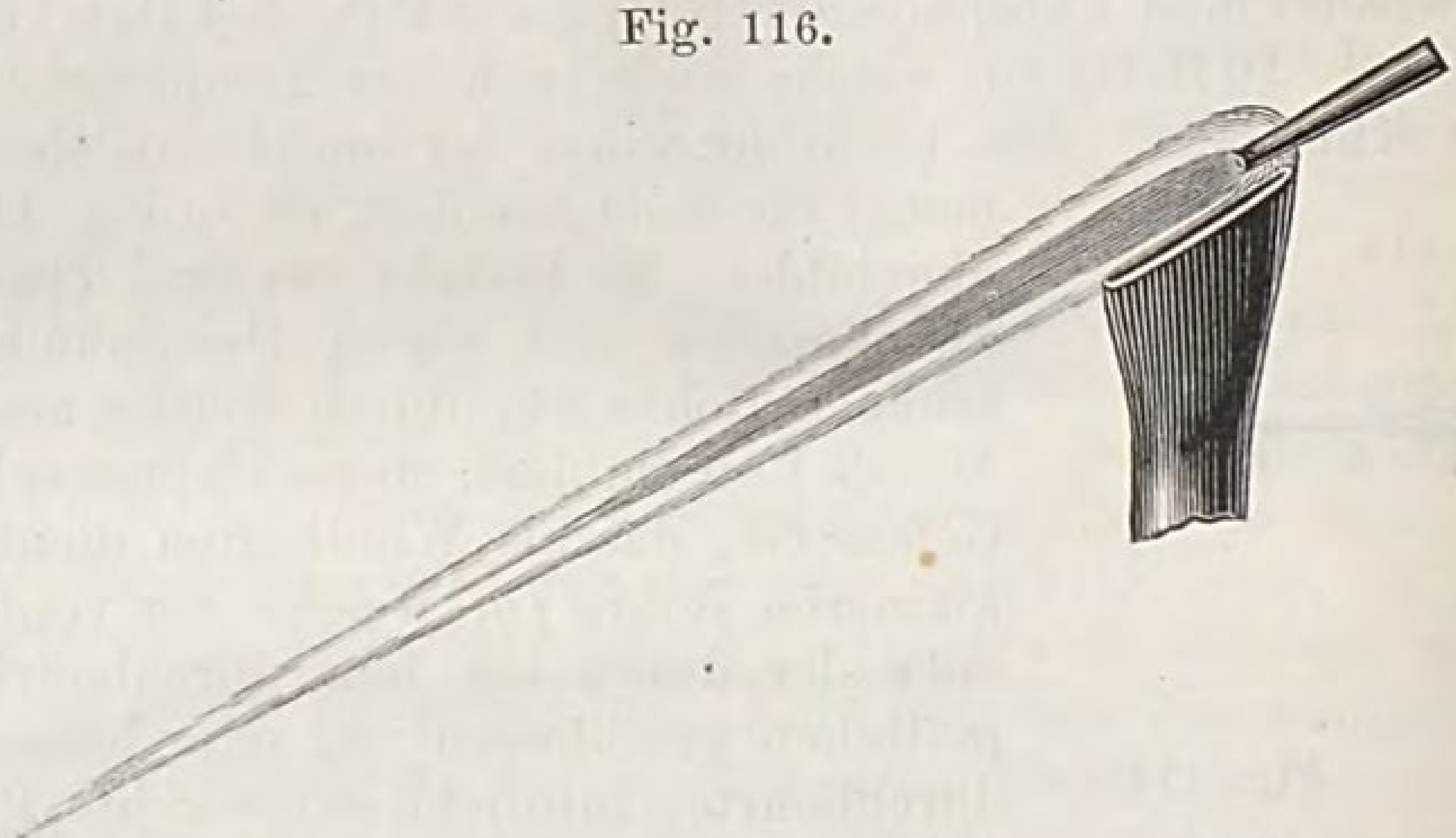


Fig. 115.



des inneren Kegels ist die heisseste Stelle der Löthrohrflamme, dorthin bringt man schwer schmelzbare Körper, die geschmolzen werden sollen, während man zu oxydirende Körper etwas vor diese Spitze hält, damit es nicht an Luft zu ihrer Verbrennung fehlt. Bringt man Bleioxyd oder Mennige auf Kohle in die reducirende Flamme, so entsteht ein Bleikorn und dieses geht in der oxydirenden Flamme wieder in Bleioxyd über, indem sich um die Stelle, an welcher sich das Bleikorn befindet, ein gelber Anflug, ein Beschlag bildet. Sehr viele Metalle bilden solche charakteristische Beschläge, an welchen sie leicht zu erkennen sind. — Will man auf Mangan prüfen, so gibt man ein wenig trockenes (wasser-

Fig. 116.



freies) kohlensaures Natrium auf einen Streifen dünnes Platinblech, legt ein Körnchen der zu prüfenden Substanzen darauf und bläst, indem man das Blech mit einer Pincette hält, die Löthrohrflamme unter die Stelle des Blechs, wo die Probe liegt. — Soll ermittelt werden, ob eine Substanz Glasflüsse färbt, so taucht man einen Platindraht, der unten zu einem Oehre gebogen ist, mit Speichel angefeuchtet, in zerriebenes Phosphorsalz, schmilzt das, was daran haften geblieben, in der Flamme (ohne Löthrohr) zu einer farblosen Perle, heftet etwas von der gepulverten, zu prüfenden Substanz auf die Perle, entweder während diese noch weich ist, oder nachdem man sie angefeuchtet hat, und schmilzt nun die Perle wieder, ohne oder mit dem Löthrohre. Sollte die entstehende Färbung sehr dunkel, unerkenntlich sein, so drückt man die Perle, während sie noch weich ist, mit den Backen der Pincette platt, oder zieht sie zu einem Faden aus. Viele Substanzen ertheilen der Perle eine verschiedene Farbe, je nachdem diese in der reducirenden oder oxydirenden Flamme des Löthrohrs erhitzt wird.

Manche Reagentien wirken auf eine ganze Gruppe von Körpern in gleicher Weise ein, man kann sie deshalb nur gebrauchen, um die Gruppe zu erkennen. Sie werden allgemeine Reagentien genannt. Ein specielles oder charakteristisches Reagens wird ein Reagens genannt, das zur sicheren Erkennung des Körpers dient, weil es nicht auf einen zweiten Körper in gleicher Weise wirkt. So ist Stärkemehl (Stärkekleister) ein charakteristisches Reagens auf Jod, weil es nur mit Jod, nicht auch mit anderen Körpern, die oben erwähnte blaue Verbindung bildet. Empfindlich ist ein Reagens, wenn durch dasselbe auch die kleinste Spur eines Körpers nachgewiesen werden kann. Stärkemehl ist nicht allein

ein sehr charakteristisches, sondern auch ein sehr empfindliches Reagens auf Jod. Die Ausdrücke charakteristische und empfindliche Reactionen verstehen sich hiernach von selbst. Das Blaugefärbtwerden eines Glasflusses durch Kobaltverbindungen ist nicht nur eine sehr charakteristische, sondern auch eine sehr empfindliche Reaction auf Kobalt.

Die Prüfung eines Körpers auf das, woraus er besteht, auf seine qualitative Zusammensetzung, wird nun selbstverständlich nicht planlos ausgeführt; man befolgt eben den sogenannten analytischen Gang, d. h., man wendet erst allgemeine Reagentien an, theilt dadurch die vorhandenen Bestandtheile in Gruppen, erst grössere, dann kleinere, und prüft nun endlich in den so gebildeten Gruppen mit den charakteristischen Reagentien auf die einzelnen Bestandtheile. Schwefelwasserstoff scheidet z. B. manche Metalle aus den Lösungen ihrer Salze als Schwefelmetalle ab, auch wenn die Lösungen sauer sind, andere nicht. Mittelst Schwefelwasserstoff ist man daher im Stande, sämmtliche Metalle in zwei Gruppen zu theilen.

Natürlich muss der analytische Gang der Art sein, dass er zu allen Bestandtheilen führt, dass es nicht möglich ist, einen Bestandtheil zu übersehen, aber es ist durchaus nicht immer nöthig, ihn in seiner ganzen Ausdehnung zu benutzen. Berücksichtigt man vor der Untersuchung Alles, was über die Natur des zu untersuchenden Körpers oder über die Möglichkeit des Vorkommens des einen oder anderen Körpers in demselben Aufschluss gibt, macht man einige einleitende Versuche mit dem Körper, prüft man z. B. sein Verhalten beim Erhitzen, seine Löslichkeit, so ist es oft möglich, bedeutende Abkürzungen des Ganges eintreten zu lassen, und es würde dann sogar lächerlich sein, auf das Vorhandensein mancher Substanzen zu prüfen. Liegt z. B. eine Metalllegirung zur Untersuchung vor, so hat man natürlich nur auf Metalle, nicht auf Chlor, Brom, Jod u. s. w. zu prüfen, weil diese in einer Legirung nie vorkommen können. In einem natürlichen Wasser (Flusswasser, Brunnenwasser u. s. w.) ist nie Gold enthalten, nie Platin, es wäre lächerlich, darauf zu prüfen. Ein Körper, welcher beim Erhitzen verkohlt und dessen Kohle dann vollständig verbrennt, kann weder Eisen, noch Blei, noch Kupfer, noch die meisten anderen Metalle enthalten. Das Vorhandensein mancher Körper schliesst die Gegenwart anderer aus; dies ist sehr zu berücksichtigen. In einer Flüssigkeit, worin man Schwefelsäure nachgewiesen hat, kann keine Baryumverbindung vorhanden sein, weil die beiden sich wechselseitig ausschliessen.

Handelt es sich nicht darum, die Zusammensetzung eines unbekannten Körpers zu erforschen, oder ist es nicht die Aufgabe, alle Bestandtheile eines Körpers zu ermitteln, soll nur das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein irgend eines Elementes oder einer Verbindung dargethan werden, so fragt man begreiflich sogleich mit den charakteristischen Reagentien auf diese an. Will man z. B. nicht alle Bestandtheile eines Wassers wissen, sondern nur wissen, ob das Wasser eisenhaltig ist, so prüft man es sogleich mit den speciellen und charakteristischen Reagentien auf Eisen; soll nur entschieden werden, ob eine grüne Farbe Arsen enthalte oder nicht, so richtet man die Untersuchung nur auf Arsen.

Ueber die quantitative Analyse lässt sich etwa das folgende Allgemeine sagen. Kann ein quantitativ zu bestimmender Bestandtheil eines Körpers ohne Verlust abgeschieden und gewogen werden, so scheidet man

ihn ab und wägt ihn. Geht es nicht an, diesen Weg einzuschlagen, so bildet man aus dem Bestandtheile eine Verbindung von constanter Zusammensetzung, die sich wägen lässt, und erfährt so aus dem Gewichte der Verbindung das Gewicht des Bestandtheils. Verflüchtigt sich ein Bestandtheil aus einer Verbindung durch Erhitzen, so erhitzt man eine gewogene Menge der Verbindung und erfährt so aus dem Gewichtsverluste die Menge jenes Bestandtheils.

Die Analyse des Kupfervitriols kann als ein Beispiel für diese drei verschiedenen Wege der quantitativen Bestimmung dienen. Der Kupfervitriol ist krystallisirtes schwefelsaures Kupfer ($Cu\,S\,O_4 + 5\,H_2\,O$), die zu bestimmenden Bestandtheile sind: Kupfer (oder Kupferoxyd), Schwefelsäure und Wasser (Krystallisationswasser).

Erhitzt man das Salz längere Zeit bei einer gewissen Temperatur in einem Platintiegel oder Porzellantiegel, so geht alles Wasser weg; das Wasser lässt sich also aus dem Gesichtsverluste finden, den eine gewogene Menge des Salzes (1 bis 2 g) beim Erhitzen erleidet. Man wägt den Tiegel erst leer (tarirt ihn), gibt das Salz hinein, wägt wieder und erfährt so das Gewicht des Salzes. Man erhitzt, bis das Wasser ausgetrieben ist (bei etwa 200° C.), wägt dann abermals, zieht die Tara ab und erfährt das Gewicht des entwässerten Salzes. Der Unterschied, die Differenz, zwischen diesem Gewichte und dem Gewichte des angewandten Salzes ergibt den Wassergehalt. Um zu erkennen, ob alles Wasser ausgetrieben worden, erhitzt man den Tiegel mit dem Inhalte noch einmal und wägt wieder; das Gewicht muss unverändert geblieben sein.

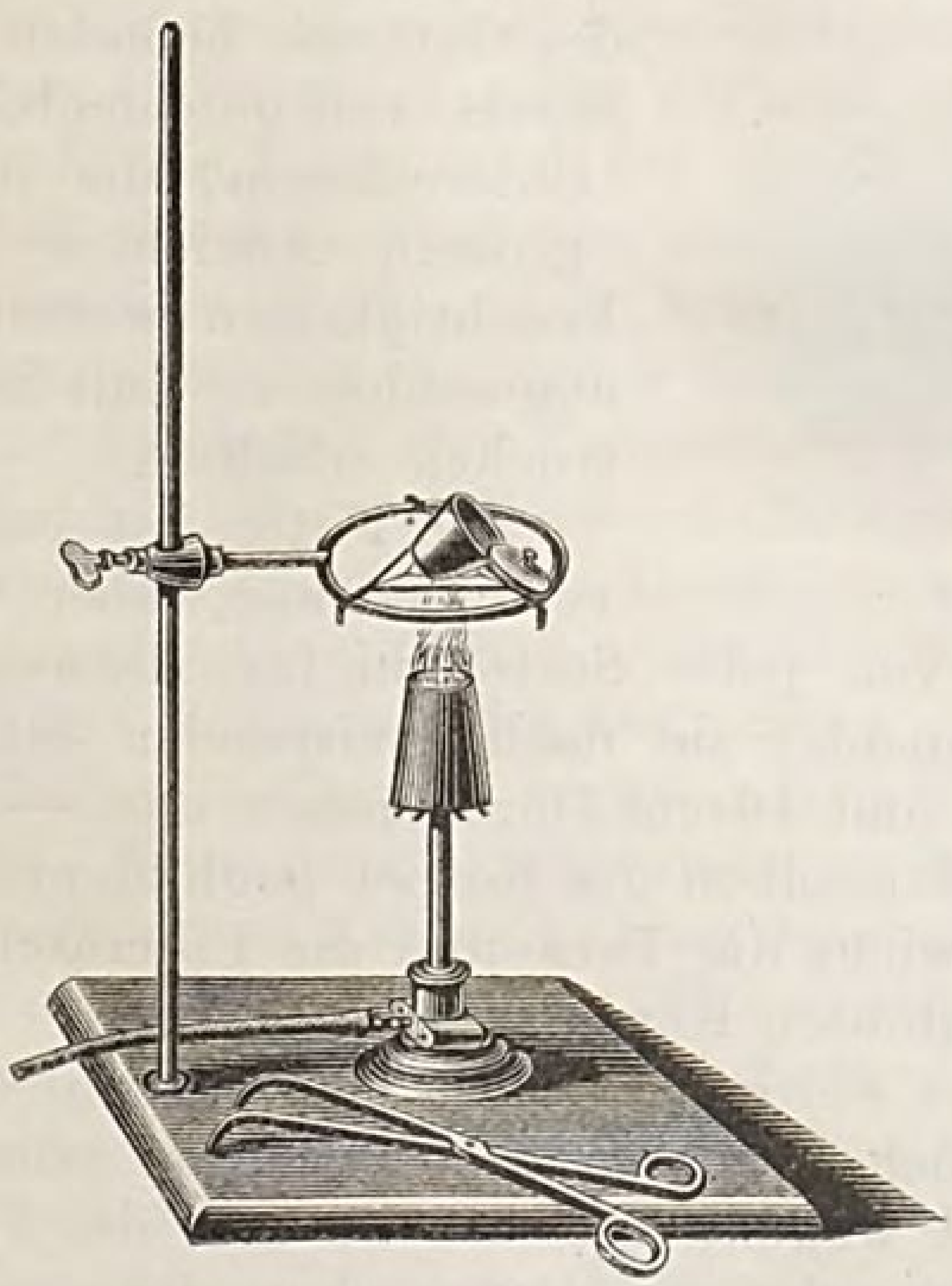
Aus einer Lösung des Salzes scheidet Natronlauge, bei Siedhitze, Kupferoxyd ab, indem das Natrium, welches in der stärkeren Base Natron enthalten, das Kupfer verdrängt. Die Menge des Kupferoxyds, die dem Salze entspricht kann daher ermittelt werden, indem man eine gewogene Menge des Salzes in Wasser löst, aus der erhitzten Lösung das Oxyd durch Natronlauge fällt, dies auf sogleich zu beschreibende Weise sammelt und wägt. Aus der Menge des Kupferoxyds lässt sich leicht die des Kupfers berechnen. 100 Thle. Kupferoxyd enthalten 79·85 Thle. Kupfer.

Die Schwefelsäure, die dem Salze entspricht, lässt sich nicht im freien Zustande abscheiden und wiegen, aber aus einer Lösung des Salzes fällt ein Baryumsalz, z. B. Chlorbaryum, alle Schwefelsäure als schwefelsaures Baryum. Man fällt deshalb zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure die heiss gemachte Lösung einer gewogenen Menge des Salzes mit einem Baryumsalze, sammelt und wägt das niedergefallene schwefelsaure Baryum und berechnet aus dessen Gewichte das Gewicht der Schwefelsäure. 34·31 Thle. Schwefelsäure entsprechen 100 Thle. schwefelsaurem Baryum.

Die aus Lösungen in unlöslichem Zustande abgeschiedenen, oder, wie man sagt, gefällten Körper, sammelt man auf Filtern und befreit sie auf diesen durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser von der Flüssigkeit, welche sie aufgesogen zurückhalten (man wäscht sie aus, süsst sie aus), dann trocknet man sie mit und auf dem Filter. Nachdem man aus der Lösung des Kupfervitriols das Kupferoxyd durch Natronlauge gefällt hat, enthält begreiflich die Flüssigkeit neben dem gefällten Kupferoxyde gelöstes schwefelsaures Natrium und überschüssige Natronlauge. Bei dem Filtriren dieser Flüssigkeit bleibt das Kupferoxyd auf dem Filter, die Lösung geht durch das Filter, bis auf den Theil, welcher von dem Kupfer-

oxyde zurückgehalten wird. Durch wiederholtes Aufgiessen von heissem Wasser wäscht man das Oxyd so lange auf dem Filter aus, bis alle Lösung entfernt ist. Da hier die zurückgehaltene Flüssigkeit alkalisch reagirt, weil sie Natron enthält, so erkennt man das vollständige Ausgewaschensein am Aufhören der alkalischen Reaction des Ablaufenden, also durch geröthetes Lackmuspapier. — Nach dem Ausfällen der Schwefelsäure aus der Lösung des Kupfervitriols durch Chlorbaryum enthält die Flüssigkeit Kupferchlorid und Chlorbaryum gelöst, letzteres, weil man natürlich einen Ueberschuss des Fällungsmittels anwenden muss, um sicher zu sein, dass die Fällung vollständig erfolge. Hat man vor der Fällung die Lösung des Kupfervitriols mit Salzsäure etwas sauer gemacht, was hier zweckmässig, so erkennt man das gehörige Ausgesüsstsein des auf dem Filter gesammelten schwefelsauren Baryums daran, dass die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, im anderen Falle muss man das Ablaufende von Zeit zu Zeit auf Kupfer oder auf Baryum mit Reagentien prüfen oder zusehen, ob ein Tropfen beim Verdampfen auf Platinblech noch einen Rückstand hinterlässt.

Fig. 117.

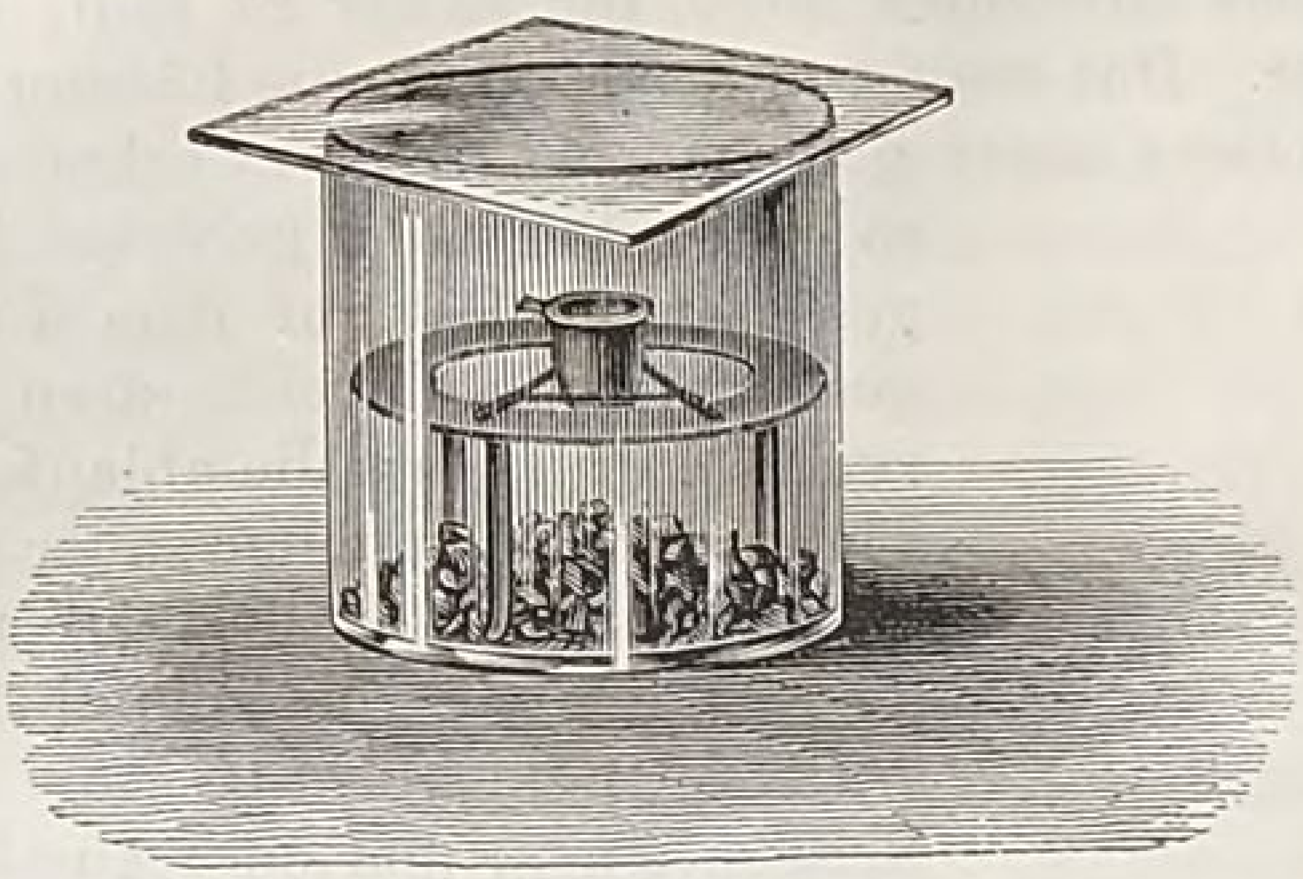


Was nun das Wägen der auf den Filtern gesammelten und ausgesüssten Körper betrifft, so hängt das Verfahren von der Natur dieser Körper ab. Erträgt der Körper Glühhitze, ohne Zersetzung zu erleiden, oder erhält er durch Glühen eine constante Zusammensetzung, so bringt man davon soviel als sich von dem Filter ablösen lässt (schliesslich durch Aneinanderreiben des zusammengelegten Filters) in einen tarirten Platintiegel oder Porzellantiegel, legt das lose zusammengefaltete Filter obenauf und erhitzt den Tiegel, die Temperatur allmälig steigernd, erst bis zum Verkohlen des Papiers, dann bis zum vollständigen Verbrennen der Kohle, was durch vorsichtiges Andrücken derselben an die glühende Tiegelwand, mittelst eines glatten Platindrahtes, befördert wird. Dabei liegt der Tiegel schräg über der Flamme, wie Fig. 117 zeigt, getragen von einem Dreiecke aus Draht, und um den Luftzug zu fördern, hält oder legt man den Platindeckel horizontal vor die Mündung des Tiegels. Der Rückstand im Tiegel ist der Körper, gemengt mit der geringen Menge Asche des Papiers. Anstatt das Filter obenauf zu legen, ist es in den meisten Fällen zweckmässiger, dasselbe zusammenzufalten, mit ein paar Windungen eines dünnen Platindrahtes zu umwickeln, dann an einer Lampe anzuzünden und nach dem vollständigen Verbrennen die Asche in den Tiegel zu bringen. — Ist der Niederschlag vermittelst einer Wasserluftpumpe abgesogen, so kann man denselben, auch ohne ihn vorher zu

trocknen, direct im Tiegel glühen, natürlich nur dann, wenn eine Reduction der Substanz durch die Filterkohle nicht zu befürchten ist.

Den Platin- oder Porzellantiegel lässt man niemals in freier Luft erkalten, da sich hier eine dünne Feuchtigkeitsschicht auf der Oberfläche desselben bildet, deren Gewicht von dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängig ist, sondern in einem sogenannten Exsiccator, Fig. 118. Derselbe besteht aus einem cylindrischen Gefäss, dessen Rand oben abgeschliffen ist und auf welchen mit Hülfe von Talg eine abgeschliffene Glasplatte luftdicht passt. Auf dem Boden des Gefässes befinden sich Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium, die ihrer grossen Anziehung zu Feuchtigkeiten wegen die abgeschlossene Luft immer trocken erhalten.

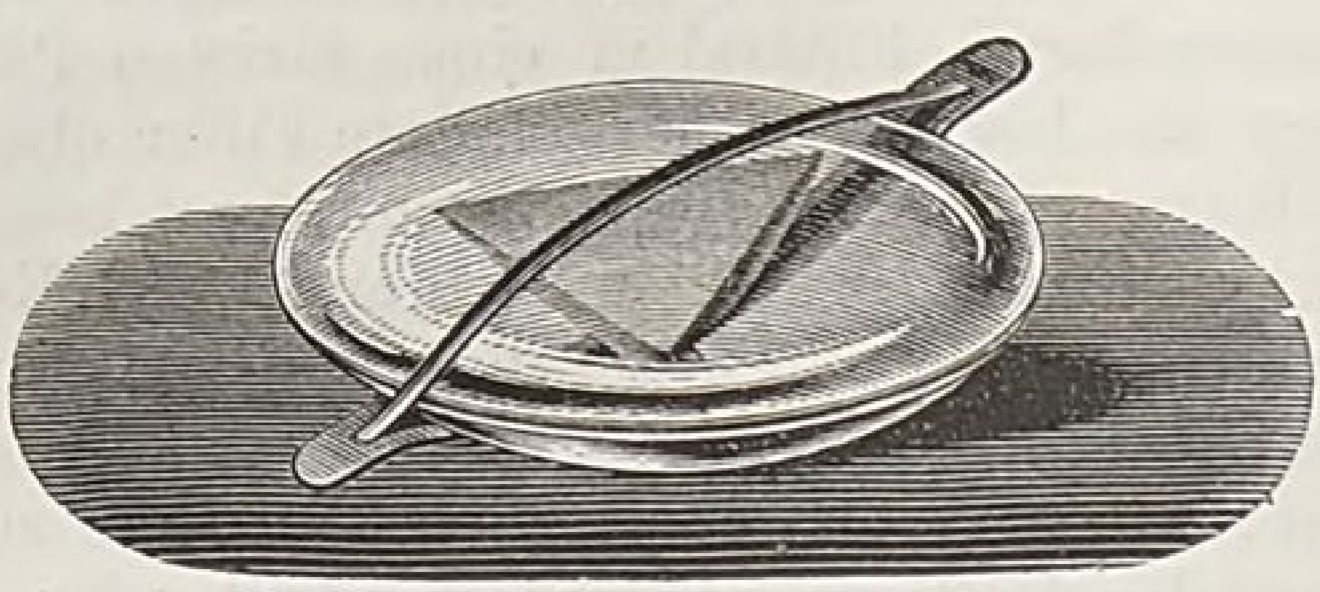
Fig. 118.



Die Filter hat man in verschiedener, aber ganz bestimmter Grösse vorräthig und von jeder Sorte ein für allemal den Aschengehalt bestimmt. Man schneidet sie nach kreisrunden Stücken Pappe oder Blech von 6, 8, 10, 12 und 16 cm Durchmesser aus. — Man wägt also den Tiegel, nachdem in demselben der Körper geglüht und das Filter verbrannt ist, zieht vom Gewicht die Tara und die Filterasche ab und erfährt so das Gewicht des geglühten Körpers.

Kann der Körper nicht geglüht werden, so muss man ihn auf einem vollkommen ausgetrockneten und höchst genau gewogenen Filter sammeln, dann mit dem Filter trocknen und wägen, und das Gewicht des Filters abziehen; oder man muss zwei gleich schwere Filter machen, das eine zum Sammeln des Körpers verwenden und das andere bei den Wägungen als Tara benutzen, nachdem es mit jenem an gleicher Stelle getrocknet ist. Befolgt man das erstere Verfahren, so geschehen die Wägungen des Filters, ohne den und mit dem Körper, zwischen zwei gut auf einander passenden Uhrgläsern, Fig. 119, welche durch eine Drahtklammer zusammengehalten werden. Das Papier ist nämlich so hygroskopisch, dass man beim Wägen des frei auf der Wage liegenden Filters durchaus kein constantes Resultat erhält, weil das Papier schon während des Wägens Feuchtigkeit anzieht.

Fig. 119.



Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass die im Vorstehenden angedeuteten Methoden zur Gewichtsbestimmung der Körper manchfache Modi-

ficationen erleiden. Nicht immer lassen sich z. B. Bestandtheile eines Körpers, oder Verbindungen, in welche man die einen oder anderen Bestandtheile verwandelt, auf Filtern sammeln, so begreiflich nicht, wenn dieselben gasförmig sind; sie müssen dann entweder gemessen werden, oder man muss sie von Körpern absorbiren lassen, in wägbare Verbindungen überführen.

Enthält ein Körper einen Bestandtheil, der sich nicht mit grosser Genauigkeit direct quantitativ bestimmen lässt, so ermittelt man die Menge aller anderen Bestandtheile und erfährt dann die Menge jenes Bestandtheils aus dem Unterschiede zwischen der Summe der Gewichte der direct bestimmten Bestandtheile und dem Gewichte der zur Analyse angewandten Menge des Körpers. Dieser Weg ist indess nur im Nothfalle einzuschlagen, weil alle Fehler, welche bei der Gewichtsbestimmung der direct bestimmten Bestandtheile begangen werden, sich auf das Gewicht des aus dem Unterschiede, dem Verluste, bestimmten Bestandtheils werfen. Es ist z. B. ein Uebelstand bei der Elementaranalyse der organischen Körper, dass der Sauerstoff aus dem Verluste bestimmt wird. Der Zucker, eine organische Verbindung, besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; man ermittelt die Menge des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs und nimmt für Sauerstoff den Unterschied zwischen der Summe des Gewichts des Kohlenstoffs und Wasserstoffs und dem Gewichte des zur Analyse angewandten Zuckers. Bei dieser Art und Weise der quantitativen Bestimmung eines Körpers fehlt die Controle, welche man in dem Falle, wo alle Körper direct bestimmt werden, darin hat, dass die Summe aller ermittelten Bestandtheile dem angewandten Gewichte des Körpers entsprechen muss.

Man glaube nicht, dass zur quantitativen Bestimmung eines Körpers stets ein und derselbe Weg eingeschlagen werden könne; das gleichzeitige Vorkommen des einen oder anderen Körpers bedingt den Weg. Deshalb muss sehr oft eine vollständige qualitative Analyse vorangehen, wenn auch nur der eine oder andere Bestandtheil eines Körpers quantitativ bestimmt werden soll. Bei der quantitativen Bestimmung der Thonerde kann z. B. der übliche einfache Weg nicht eingeschlagen werden, sobald gleichzeitig Phosphorsäure vorhanden ist; die quantitative Bestimmung des Chromoxyds ist verschieden, je nachdem neben demselben Thonerde vorhanden ist oder nicht; Chlor in Chloriden lässt sich sehr bequem quantitativ bestimmen, wenn nicht zugleich Bromide zugegen sind; das Verfahren der Bestimmung wird complicirt, sobald Bromide gleichzeitig vorkommen. Bei der Auswahl des unter den obwaltenden Verhältnissen geeignetsten Weges zur Auffindung, Scheidung und quantitativen Bestimmung eines Körpers zeigt sich der Scharfsinn und die Befähigung des analytischen Chemikers.

Das im Vorstehenden beschriebene Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Körper nimmt Zeit und Geduld in hohem Grade in Anspruch; Filtriren und Aussüssen sind langweilige Operationen, die doch mit nicht geringerer Sorgfalt ausgeführt werden dürfen, als die Operationen des Glühens und Wägens des Niederschlags, und die nur dadurch erträglich werden, dass man ihren Einfluss auf das Resultat stets im Auge behält. In vielen Fällen kann nun an der Stelle dieses Verfahrens, des gewichtsanalytischen Verfahrens, ein viel schneller zum Ziele führendes Verfahren angewandt werden, das maassanalytische Verfahren, von Gay-Lussac zuerst angewandt, von Fr. Mohr hauptsächlich auf die hohe Stufe von

Vollkommenheit gebracht, auf welcher es schon jetzt steht. Das maassanalytische Verfahren ist eine der wichtigsten Errungenschaften der analytischen Chemie, weil zu der Schnelligkeit, mit welcher es die Resultate liefert, eine Genauigkeit kommt, die vielfach durch das gewichtsanalytische Verfahren nicht erreicht werden kann. Das Wesen desselben lässt sich ohne Schwierigkeit klar machen.

Denken wir uns in einer Lösung einen Körper, der durch ein Reagens, ein Fällungsmittel, abgeschieden werden kann, der also bei der Gewichtsanalyse gefällt, auf einem Filter gesammelt, ausgesüsst u. s. w. und schliesslich gewogen wird. Da die zur Ausfällung des Körpers erforderliche Menge des Fällungsmittels begreiflich eine ganz bestimmte ist, so leuchtet ein, dass man auch aus der zur Fällung verbrauchten Menge des Fällungsmittels die Menge des Körpers erfahren kann. Macht man daher eine Lösung des Fällungsmittels, welche in einem gewissen Volumen eine gewisse Menge desselben enthält, und führt man nun die Fällung mit dieser Lösung aus, natürlich nicht mehr davon anwendend, als eben erforderlich ist, so ersieht man aus dem verbrauchten Volumen der Lösung die Menge des gefällten Körpers, so bestimmt man maassanalytisch die Menge des Körpers.

Fig. 120.

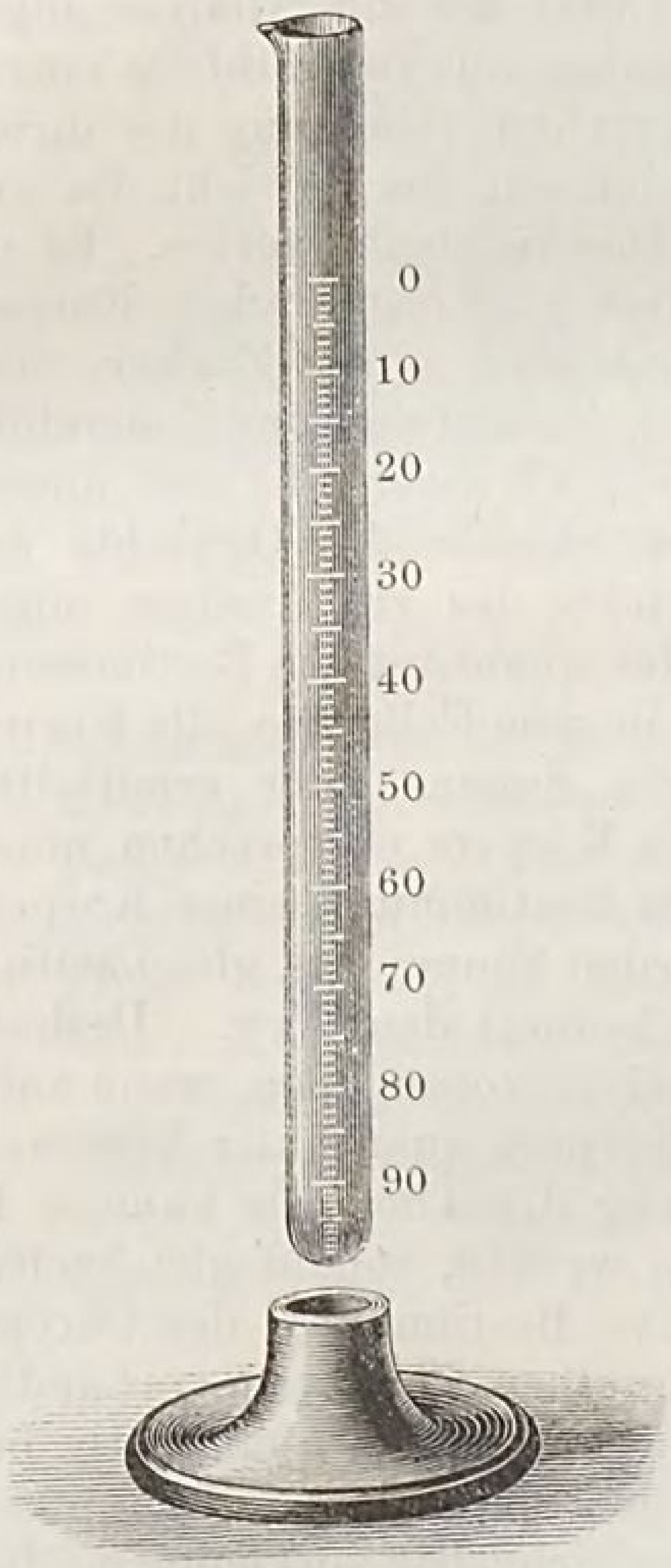
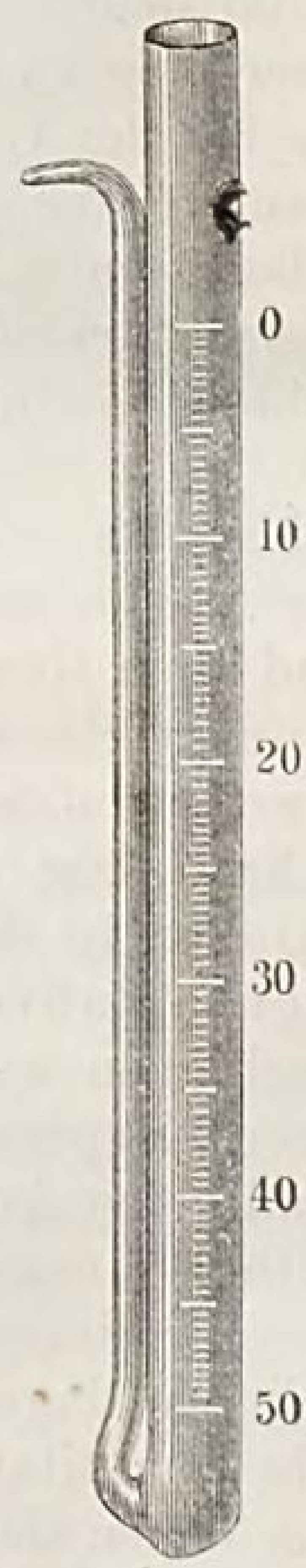


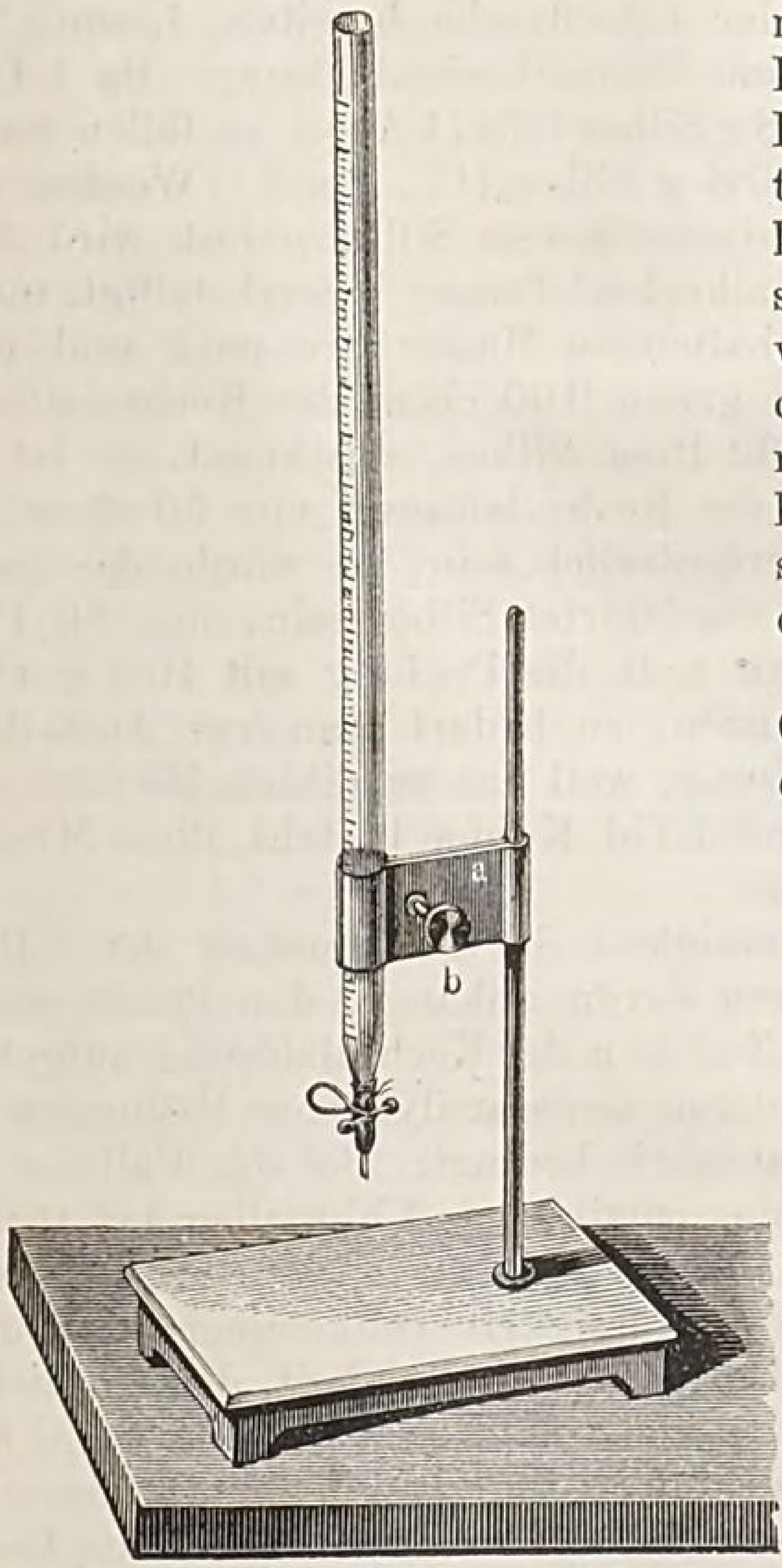
Fig. 121.



Um das verbrauchte Volumen der Lösung genau ersehen zu können, befindet sich die Lösung in einer graduirten Röhre, dass heisst, einer in Cubikcentimeter und deren Theile getheilten Röhre, einer sogenannten Maassröhre oder Bürette. Die älteste Maassröhre zeigt Fig. 120; sie hat den Nachtheil, dass beim Unterbrechen des Ausgiessens stets ein Tropfen an derselben herabläuft, man müsste denn an einem Glasstabe ausgiessen, was lästig. Ueberdies lässt sich aus ihr nicht auströpfeln, nicht tropfenweise ausgiessen. Bei der Bürette von Gay-Lussac, Fig. 121, zeigen sich diese Uebelstände nicht. Steckt man auf dieselbe einen weichen Kork, durch welchen eine kurze, gebogene Glasröhre geht, und verlängert man diese Röhre durch eine Röhre von vulcanisirtem Kautschuk, so kann man durch vorsichtiges Einblasen den Inhalt der Bürette zum Ausfliessen und Auströpfeln bringen. Auch einfach durch Neigen der Bürette kann dasselbe erreicht werden, sobald sie nicht zu wenig Flüssigkeit enthält. Eine der Gay-

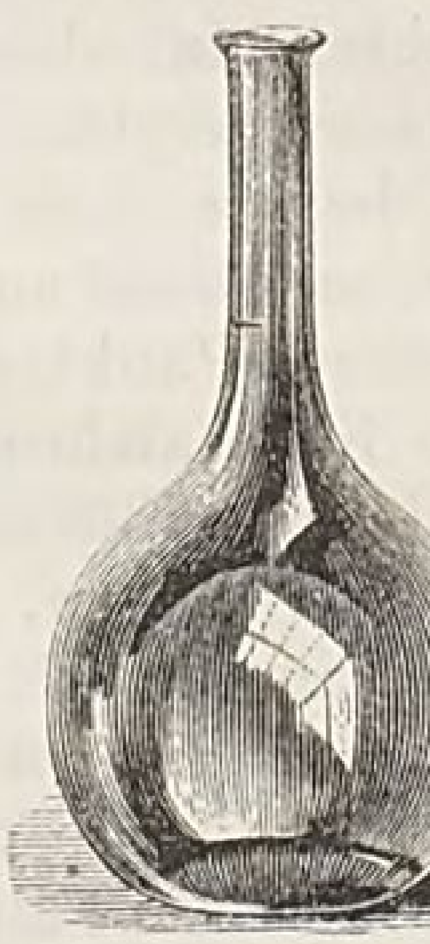
Lussac'schen ähnliche, sehr bequeme Bürette hat Geissler construirt. Am bequemsten und zweckmässigsten ist die Mohr'sche Bürette, auch Quetschhahnbürette genannt, Fig. 122. Sie besteht aus einer graduirten Röhre, die unten zu einer offenen Spitze ausgeht. An dieser Spitze ist mittelst eines Kautschukröhrchens ein enges Glasröhrchen mit offener Spitze so befestigt, dass hinreichender Zwischenraum bleibt, um das Kautschukröhrchen mittelst einer federnden Vorrichtung, des Quetschhahns, zusammenzudrücken. Der Quetschhahn schliesst die Bürette vollkommen; durch einen Druck auf den Hahn kann man den Inhalt der Bürette beliebig abfliessen oder abtröpfeln lassen. Man würde jetzt keine andere Bürette finden, wenn sie nicht in einigen Fällen unanwendbar wäre, nämlich dann, wenn die Flüssigkeit auf das Kautschukröhrchen einwirkt. In neuerer Zeit hat man jedoch auch Büretten construirt, bei welchen der Quetschhahn durch einen Glashahn ersetzt ist.

Fig. 122.



Die Lösungen von bestimmtem Gehalte, für die Maassanalyse, werden titrirte Lösungen genannt,

Fig. 123.



und davon heisst das maassanalytische Verfahren auch das Titrirverfahren. Sehr zweckmässig benutzt man Lösungen, welche im Liter (1000 cbcm) ein Aequivalent (über den Begriff des Aequivalents siehe die Einleitung), in Grammen ausgedrückt, enthalten; man bezeichnet solche Lösungen als Normallösungen. Enthalten die Lösungen nur $^1/_{10}$ Aequivalent des Reagens, so sind es Zehntellösungen. Man bereitet die Lösungen in Maassflaschen, das heisst in Flaschen, welche bis an eine Marke am Halse genau 1 Liter, $^1/_2$ Liter oder einen anderen Theil des Liters fassen. Fig. 123 zeigt eine solche Flasche. Die abgewogene Menge des aufzulösenden Körpers wird in die Flasche gebracht, etwas Wasser zugegeben und die Lösung bewerkstelligt, wenn nöthig unter Anwendung

von Wärme. Nach erfolgter Lösung, und wenn die warme Lösung erkaltet ist, giesst man dann noch Wasser bis zur Marke hinzu und schüttelt durch.

Wendet man zur quantitativen Bestimmung eines Bestandtheils eines Körpers eine Gewichtsmenge des Körpers an, welche $^1/_{10}$ Aequivalent des zu bestimmenden Bestandtheils beträgt (in Grammen ausgedrückt) und benutzt man eine Normallösung, so zeigt jedes verbrauchte Cubikcentimeter ein Procent des Bestandtheils an, wie an einem speciellen Beispiele vollkommen deutlich werden wird. 1 Aeq. Kochsalz ($NaCl$), das ist 58·5 g, fällt aus Silberlösungen 1 Aeq. Silber (Ag), das ist 108 g Silber als Chlorsilber ($AgCl$). Eine in der Literflasche bereitete Lösung von 58·5 g reinem Kochsalz ist daher eine Normalkochsalzlösung. Da 1 Liter (1000 cbcm) dieser Lösung genau 108 g Silber fällt (1 Aeq.), so fällen natürlich 100 cbcm der Lösung genau 10·8 g Silber ($^1/_{10}$ Aeq.). Werden also 10·8 g Silber in Salpetersäure zu salpetersaurem Silber gelöst, wird dann die Fällung des Silbers durch Normalkochsalzlösung bewerkstelligt, indem man diese aus einer 100 cbcm enthaltenden Maassröhre nach und nach zufliessen lässt, und werden dazu genau 100 cbcm der Kochsalzlösung verbraucht, so enthält das Silber 100 Proc. Silber, das heisst, so ist das Silber reines Silber. Würden von der Kochsalzlösung nur 50 cbcm zur vollständigen Fällung des Silbers erforderlich sein, so würde das angewandte Silber kein reines, sondern ein legirtes Silber sein, nur 50 Proc. reines Silber enthalten. Macht man z. B. die Prüfung mit 10·8 g einer unserer jetzigen (Mark-) Silbermünzen, so bedarf man zur Ausfällung des Silbers 90 cbcm der Kochsalzlösung, weil das zu diesen Münzen verwandte Silber aus 9 Thln. Silber und 1 Thl. Kupfer besteht, diese Münzen also 90 Proc. reines Silber enthalten.

Es leuchtet ein, dass die Genauigkeit der Bestimmung des Silbers durch das maassanalytische Verfahren davon abhängt, den Punkt genau zu erkennen, bei welchem mit dem Zugeben der Kochsalzlösung aufgehört werden muss, und dass auch bei anderen maassanalytischen Fällungen die Erkennung dieses Punktes die Genauigkeit bedingt. Bei der Fällung des Silbers durch Kochsalzlösung geht das entstehende Chlorsilber bei tüchtigem Schütteln der Flüssigkeit zu dichten Flocken zusammen, die sich schnell zu Boden senken, so dass die Flüssigkeit vollkommen klar über dem Niederschlage steht. Es hat also keine Schwierigkeit, den fraglichen Punkt zu erkennen; er ist eingetreten, wenn die Kochsalzlösung eben aufhört, in der auf angegebene Weise geklärten Flüssigkeit eine Trübung zu bewirken. In anderen Fällen lässt sich der Punkt durch sogenannte Indicatoren erkennen. Man versteht darunter Zusätze, durch welche, sobald die Fällung beendet ist, eine leicht sinnlich wahrnehmbare Erscheinung hervorgerufen wird. Auch hier wird ein Beispiel die Sache am besten verdeutlichen. Wie man im Stande ist, durch Kochsalzlösung, nämlich durch die Lösung eines Chlorids, das Silber maassanalytisch zu bestimmen, so kann man begreiflich umgekehrt auch das Chlor eines Chlorids durch Silberlösung maassanalytisch bestimmen. Die Normalsilberlösung entsteht durch Auflösen von 108 g Silber (1 Aeq.) zu 1 Liter Lösung, oder was dasselbe ist, durch Auflösen von 170 g salpetersaurem Silber (1 Aeq.) zu 1 Liter Lösung. Eine solche Lösung fällt genau 35·5 g Chlor als Chlorsilber aus einem Chloride. Soll also z. B. im Kochsalz (Chlornatrium) der Gehalt an Chlor bestimmt werden, so wägt man davon 3·55 g ($^1/_{10}$ Aeq.)

ab, löst sie in Wasser und bewerkstelligt die Fällung durch die Silberlösung. So viel Cubikcentimeter dieser Lösung verbraucht werden, so viel Procente Chlor enthält das Kochsalz. Man kann nun hier sehr zweckmässig der Kochsalzlösung einige Tropfen einer Lösung von gelbem chromsauren Kalium zusetzen; bei der Fällung bleibt dann der entstehende Niederschlag von Chlorsilber vollkommen weiss, so lange noch Chlor zu fällen ist, er nimmt sofort eine röthliche Färbung an, wenn die Fällung des Chlors beendet ist. So lange nämlich noch Chlorid (Kochsalz) in Lösung sich befindet, wird das Silber der Silberlösung von dessen Chlor in Anspruch genommen, erst wenn die letzte Spur des Chlorids zersetzt, das Chlor desselben auf Silber übertragen ist, tauscht sich das Silber der Silberlösung gegen das Kalium des chromsauren Kaliums aus und es entsteht blutrothes, chromsaures Silber. Der geringste Ueberschuss an Silberlösung über die zur Fällung des Chlors erforderliche Menge macht daher, wie gesagt, den Niederschlag röthlich. Chromsaures Kalium ist also ein Indicator bei Chlorbestimmungen in Chloriden; man erkennt durch dasselbe die Beendigung der Fällung des Chlors.

Die maassanalytische Methode ist keineswegs auf Fällungsanalysen beschränkt, ist keineswegs nur anwendbar zur quantitativen Bestimmung von Körpern, welche aus Lösungen niedergeschlagen werden, wie in den angeführten Beispielen das Silber und das Chlor. Sie ist vortrefflich geeignet auch für solche Fälle, wo das Ende der Wechselwirkung zwischen zwei Körpern sich auf andere Weise zu erkennen gibt, als dadurch, dass ein Niederschlag nicht mehr entsteht. Gibt man z. B. zu einer Lösung, welche Eisen als Oxydulsalz oder als das entsprechende Chlorür enthält, und welche mit Schwefelsäure versetzt ist, eine Lösung von übermangansaurem Kalium (Chamäleonlösung), so verschwindet die prächtig rothe Farbe der letzteren Lösung so lange, bis alles Eisenoxydul in Eisenoxyd umgewandelt ist; ein dann noch im Ueberschusse zugesetzter Tropfen der Lösung färbt die Flüssigkeit sogleich röthlich. Das Verschwinden der Farbe beruht darauf, dass aus der Uebermangansäure durch Abgabe von Sauerstoff an das Eisenoxydul Manganoxydul entsteht, das sich in der vorhandenen Säure zu farblosem Manganoxydulsalz löst. Die Reaction geht bei Anwendung von Eisenvitriol ($FeSO_4 = FeO . SO_3$) nach folgender Gleichung vor sich: $2 KMnO_4 + 8 H_2SO_4 + 10 FeO . SO_3 = K_2SO_4 + 2 MnSO_4 + 5 Fe_2(SO_4)_3 + 8 H_2O$; 1 Molecül = 1 Aeq. übermangansaures Kalium vermag also 5 Molecül = 10 Aeq. Eisenoxydul in Eisenoxyd umzuwandeln. Mittelst Chamäleonlösung kann man daher maassanalytisch die Menge des in einer Lösung vorhandenen Eisens quantitativ bestimmen, wenn man nur so operirt, dass das Eisen als Eisenoxydulsalz oder Chlorür in der Lösung vorhanden ist, und dies ist leicht zu ermöglichen. Da das übermangansaure Kalium nicht leicht vollkommen rein darzustellen und leicht veränderlich ist, so wendet man davon nicht eine Normallösung an, eine Lösung von 1 Aeq. des Salzes im Liter, sondern man macht aus einer beliebigen Menge Salz eine Lösung und ermittelt durch einen Versuch, wie viel Eisenoxydul jedes Cubikcentimeter der Lösung in Oxyd zu verwandeln mag. Angenommen, man habe 0·1 g reines Eisen in Salzsäure zu Chlorür gelöst, oder 0·7 g Ammoniumferrosulfat, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6 H_2O$, worin 0·1 g Eisen enthalten, in Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure gelöst, und es seien von der Chamäleonlösung 17 cbcm erforderlich, um

der Flüssigkeit die röthliche Färbung zu ertheilen, welche das Ende der Reaction anzeigt, so entspricht 1 cbcm der Chamäleonlösung 0·00588 Eisen $\left(\frac{0·1}{17}\right)$. Soll nun z. B. der Eisengehalt eines Eisenerzes ermittelt werden, so macht man aus einer gewogenen Menge des Erzes (etwa 0·2 bis 0·5 g) eine Lösung, worin das Eisen als Chlorür enthalten ist, und setzt aus der Maassröhre von der Chamäleonlösung zu, bis sich röthliche Färbung der Flüssigkeit zeigt. So viel Cubikcentimeter der Lösung verbraucht werden, so viel mal 0·00588 g Eisen waren in der Lösung vorhanden. Angenommen, es seien 0·4 g Eisenerz angewandt und 40 cbcm Chamälonlösung verbraucht worden, so enthalten die 0·4 g des Erzes: 40 × 0·00588 = 0·2352 g Eisen. Der Procentgehalt des Erzes an Eisen ist daher 57 (0·4 : 0·2352 = 100 : 57).

Hat man in einer Flüssigkeit Jod in Jodkalium gelöst und gibt man zu derselben eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium: $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, so verschwindet das Jod, indem Jodkalium und tetrathionsaures Natrium entstehen: $2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2KJ$. Ein Molecül unterschwefligsaures Natrium (248 g) bringt also 1 Aeq. (127 g) freies Jod zum Verschwinden; 1 Aeq. des Salzes (124 g) beseitigt $^1/_2$ Aeq. Jod (63·5 g). Macht man sich also eine Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natrium ($^1/_{10}$ Aeq., 12·4 g im Liter), so verwandelt diese $^1/_{20}$ Aeq. (6·35 g) Jod in Jodkalium, 100 cbcm derselben also $^1/_{200}$ Aeq. Jod, das ist 0·635 g Jod. Wendet man also diese letztere Lösung zur Jodbestimmung an, so zeigt jedes Cubikcentimeter der Lösung des unterschwefligsauren Natriums 0·00635 g Jod an. Noch grösser wird die Genauigkeit, wenn man diese Lösung noch zehnfach verdünnt benutzt, sie in eine Hundertstelnormallösung verwandelt; jedes Cubikcentimeter ist dann = 0·000635 g Jod. Zur Erkennung des Endes der Reaction lässt sich hier sehr zweckmässig dünner Stärkekleister anwenden, welcher bekanntlich von freiem Jod blau gefärbt wird, nicht aber von Jodkalium. Man gibt zu der Flüssigkeit, in welcher freies Jod quantitativ bestimmt werden soll, etwas Stärkeflüssigkeit; beim Zusetzen der Lösung des unterschwefligsauren Natriums erhält sich die blaue Farbe, bis alles Jod in Jodkalium verwandelt ist; dann wird die Flüssigkeit farblos. Stärkeflüssigkeit ist also ein Indicator bei dieser Jodbestimmung. Indirect lassen sich durch unterschwefligsaures Natrium alle Körper quantitativ bestimmen, welche Jod in Freiheit setzen, z. B. Chlor. Gibt man z. B. zu einer Lösung von Jodkalium Chlorwasser, so wird Jod frei, dies titrirt man auf angegebene Weise und berechnet aus der Menge des Jods die Menge des Chlors. 127 Jod = 35·5 Chlor.

Ausserordentlich häufig wird das maassanalytische Verfahren zur quantitativen Bestimmung von löslichen Säuren und alkalischen Basen angewandt, zur Acidimetrie und Alkalimetrie. Die erforderliche Normalsäurelösung und Normalalkalilösung lassen sich auf verschiedene Weise darstellen. Macht man z. B. eine Lösung von krystallisirter Oxalsäure ($H_2C_2O_4 + 2H_2O$), welche im Liter 63 g der Säure enthält, so hat man eine Normaloxalsäurelösung; die 63 g sind 1 Aeq. Oxalsäure. 100 cbcm dieser Normalsäure neutralisiren daher $^1/_{10}$ Aeq., in Grammen, der alkalischen Basen: Kali, Natron, Ammon, Kalk u. s. w. Statt der ziemlich schwer rein zu erhaltenden Oxalsäure kann man sich auch zweckmässig

des sauren oxalsauren Kaliums, HKC_2O_4, bedienen. Da dieses aber in Wasser ziemlich schwer löslich ist, so muss man eine Zehntelnormallösung darstellen; eine solche muss im Liter 12·8 g des Salzes enthalten. Wägt man nun z. B. von Kalilauge (Lösung von Kalihydrat) eine Gewichtsmenge ab, welche dem Gewichte von $^1/_{10}$ Aeq. Kali gleichkommt, also 4·7 g, verdünnt man die Lauge mit Wasser und neutralisirt man mit der Normalsäure, so zeigt jedes verbrauchte Cubikcentimeter der Säure ein Procent Kali in der Lauge an. Als Indicator benutzt man Lackmuslösung, Lackmustinctur [1]), man setzt der Kalilauge einige Tropfen davon zu; sobald dann bei der Neutralisation die blaue Farbe der Flüssigkeit in Roth übergeht, ist der Neutralisationspunkt erreicht. Da das Aequivalent des Natrons (Na_2O) 31 ist, so hat man von Natronlauge, deren Gehalt an Natron ermittelt werden soll, 3·1 g zu nehmen.

Fig. 124.

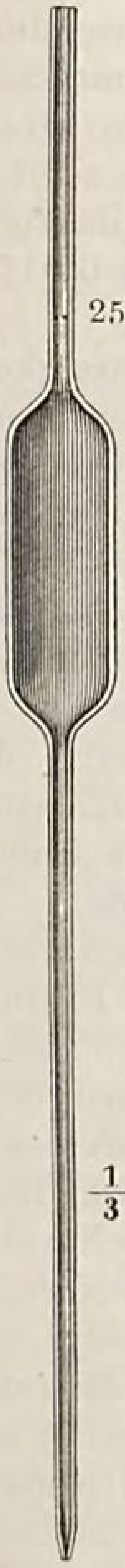


Fig. 125.



Da das genaue Abwägen kleiner Mengen von Flüssigkeiten eine nicht leichte Operation ist, so wägt man zweckmässig eine grössere Menge ab, nämlich ein Multiplum der erforderlichen kleinen Menge, z. B. das Zehnfache, verdünnt mit Wasser und verwendet zur Prüfung einen entsprechenden Theil der Flüssigkeit. Anstatt z. B. 3·1 g Natronlauge abzuwägen, wägt man 31 g ab, gibt und spült diese in eine Maassflasche, welche 500 cbcm fasst, verdünnt mit Wasser bis an die Marke und verwendet nun von dieser Flüssigkeit den zehnten Theil, also 50 cbcm, zur Prüfung.

Zum Abmessen dieser 50 cbcm, überhaupt eines Theils der Flüssigkeit, dienen sogenannte Pipetten, kleine gläserne Stechheber, welche, bis an eine Marke gefüllt, genau ein gewisses Volumen, nämlich 5, 10, 20, 50 cbcm abfliessen lassen. Fig. 124 zeigt eine solche Pipette. Man saugt die Flüssigkeit bis über die Marke ein, verschliesst die obere Oeffnung mit dem Zeigefinger der rechten Hand und lässt durch vorsichtiges Lüften des Fingers so viel von der Flüssigkeit auslaufen, bis diese genau bis zur Marke gesunken ist. Was dann aus der Pipette ausfliesst, beträgt das auf der Pipette bemerkte Volumen; in unserem Falle also 25 cbcm. Nachdem alles ausgeflossen, streicht man die Spitze der Pipette an die nasse Gefässwand ab, um einen letzten Tropfen, der in der Spitze der Pipette hängen geblieben, noch herauszubringen. Ein ganz kleiner Flüssigkeitsrest bleibt auch so noch in der Pipette. Sehr genau sind die Pipetten Fig. 125. Dieselben sind so graduirt, dass sie nicht ganz, sondern nur bis zu einer bestimm-

[1]) Die Bereitung der Lackmustinctur ist in der Einleitung angegeben. In neuerer Zeit werden statt Lackmus auch vielfach Cochenille, Rosolsäure, Alizarin, Cyanin u. a. als Indicatoren angewandt.

ten, in der unteren Röhre angebrachten Marke und zwar mittelst einer Quetschhahnvorrichtung entleert werden.

Bei dieser Art und Weise zu operiren, welche begreiflich auch für starre Körper Anwendung findet — eine gewogene Menge wird zu einem bestimmtem Volum gelöst — erhält man, wie man sieht, Flüssigkeit für mehrere Versuche, und es ist immer gut, wenigstens einen Controlversuch anzustellen, der sich dann sehr rasch genau beenden lässt, weil man gleich anfangs annähernd die bei dem ersten Versuche verbrauchte Menge der Lösung aus der Maassröhre zufliessen lassen darf.

Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass man von der Flüssigkeit jede beliebige Menge zur Prüfung verwenden kann, in dem angeführten Beispiele eben so gut 100 cbcm oder 200 cbcm als 50 cbcm. Bei Anwendung von 100 cbcm zeigt jedes verbrauchte Cubikcentimeter der Normalsäure $^1/_2$ Proc. Natron, bei Anwendung von 200 cbcm $^1/_4$ Proc. Natron an. Ganz allgemein: Jedes verbrauchte Cubikcentimeter der Normalsäure zeigt in einer natronhaltigen Flüssigkeit 0·031 g Natron, in einer kalihaltigen Flüssigkeit 0·047 g Kali, in einer ammoniakalischen Flüssigkeit 0·017 g Ammoniak an.

In welchen Fällen man besser thut, grössere Mengen der Flüssigkeit, die Lösung des zu prüfenden Körpers, zu verwenden, liegt auf der Hand; immer dann, wenn in dem Körper nur wenig von dem Bestandtheile enthalten ist, der maassanalytisch bestimmt werden soll; denn in dem Verhältnisse als die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Probeflüssigkeit, z. B. der Normalsäure, grösser wird, wird der Versuchsfehler geringer. Durch Benutzung von Zehntellösungen, selbst Hundertstellösungen, anstatt der Normallösungen, erreicht man denselben Zweck.

Das alkalimetrische Verfahren ist auch für die Kohlensäuresalze der alkalischen Basen anwendbar, weil die Kohlensäure durch die Oxalsäure ausgetrieben wird, also nicht in Betracht kommt. Welche Modificationen dann eintreten, siehe bei Pottasche, auch unten ist davon die Rede.

Mittelst der Normal-Oxalsäurelösung kann nun sehr leicht eine Normal-Kalilösung (oder Normal-Natronlösung) für die acidimetrische Prüfung dargestellt werden. Eine Normal-Kalilösung ist eine Kalilösung, welche durch das gleiche Volumen Normal-Oxalsäurelösung neutralisirt wird, denn sie enthält dann im Liter 1 Aeq. Kali, wie die Normal-Oxalsäurelösung im Liter 1 Aeq. Oxalsäure enthält. Man macht sich reine Kalilauge (Kalilösung) von unbestimmtem Gehalte, aber etwas concentrirter, als die Normal-Kalilösung. Man nimmt nun mit der Pipette 20, 30 . . . cbcm der Normalsäurelösung, färbt sie mit Lackmus roth und lässt aus der Bürette von der Kalilauge einfliessen bis zur genauen Neutralisation, also bis die rothe Farbe eben in Blau übergeht. Aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Lauge ersieht man, wie stark die Lauge verdünnt werden muss, um zur Normal-Kalilösung zu werden. Angenommen, man habe 20 cbcm der Normalsäure angewandt und zur Neutralisation derselben 15 cbcm der Lauge verbraucht, so müssen 15 Vol. der Lauge durch Wasser auf 20 Vol. gebracht werden. Hat man die Verdünnung in diesem Verhältnisse in einem passenden graduirten Cylinder (Mischcylinder) ausgeführt, so macht man eine Probe mit 50 cbcm der Normalsäure. Werden dann genau 50 cbcm der Lauge zur Neutralisation verbraucht, so ist die Lauge nun richtige Normal-Kalilösung, im anderen Falle gibt man zu derselben noch etwas Wasser

oder concentrirte Lauge, je nachdem sie sich zu stark oder zu schwach erwiesen hat; man stellt sie, wie man sagt, auf den richtigen Gehalt. Auch $^1/_2$-Normal-Ammoniak ist in der neueren Zeit sehr empfohlen worden.

Die Normal-Kalilösung (oder Normal-Natronlösung) dient zur quantitativen Bestimmung der löslichen Säuren, wie die Normal-Oxalsäurelösung zur quantitativen Bestimmung der alkalischen Basen und der Kohlensäure-Salze dient. Verwendet man zur Bestimmung eine Menge der Säure, oder säurehaltigen Flüssigkeit, welche $^1/_{10}$ Aeq. der Säure gleich ist, so zeigt jedes zur Neutralisation verbrauchte Cubikcentimeter der Normal-Kalilösung ein Procent der Säure an. Soll z. B. in einer käuflichen Essigsäure der Gehalt an Essigsäure ($C_2H_4O_2$) ermittelt werden, so wägt man 60 g (1 Aeq.) davon ab, verdünnt sie in der 500 cbcm-Flasche bis zu 500 cbcm und verwendet von der Flüssigkeit 50 cbcm, nämlich den zehnten Theil. Werden 40 cbcm der Normal-Kalilösung zur Neutralisation erfordert, so enthält die Säure 40 Proc. Essigsäure. Oder man wägt $\frac{60}{2} = 30$ g der zu prüfenden Säure ab, verdünnt zu 250 cbcm und nimmt ebenfalls 50 cbcm. Allgemein: Es zeigt 1 cbcm der Normal-Kalilösung 0·060 g Essigsäure an.

Ist das specifische Gewicht der zu prüfenden Säure ermittelt oder bekannt, so kann das lästige Abwägen derselben umgangen werden. Man pipettirt dann z. B. 5 cbcm der Säure ab und berechnet das Gewicht in Grammen durch Multiplication von 5 mit dem specifischen Gewichte der Säure. Angenommen, die Säure habe das specifische Gewicht 1·060, so sind die 5 cbcm Säure $5 \times 1{\cdot}060 = 5{\cdot}3$ g Säure. Werden nun zum Neutralisiren der 5 cbcm Säure 41·6 cbcm der Normal-Kalilösung verbraucht, so enthalten die 5·3 g der käuflichen Säure $41{\cdot}6 \times 0{\cdot}060 = 2{\cdot}496$ g Essigsäure. Der Procentgehalt der Essigsäure ist also 47, denn $5{\cdot}3 : 2{\cdot}496 = 100 : 47$. Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass diese Art und Weise, das Gewicht zu bestimmen, nämlich durch Multiplication des Volumens mit dem specifischen Gewichte, nicht allein für Essigsäure gilt, sondern auch in vielen anderen Fällen anwendbar ist.

Mittelst der Normal-Kalilösung (oder Normal-Natronlösung) lässt sich nun auch leicht aus jeder löslichen Säure eine Normal-Säurelösung darstellen, z. B. eine Normal-Schwefelsäurelösung, die man in der Praxis häufiger benutzt als die Normal-Oxalsäurelösung, weil die Schwefelsäure billiger ist als die Oxalsäure. Verdünnt man z. B. 1 Thl. englischer Schwefelsäure mit $17^1/_2$ Thln. Wasser (z. B. 1 Pfd. Säure mit $17^1/_2$ Pfd. Wasser), so hat man eine verdünnte Säure, die etwas stärker ist als eine Normalsäure. Neutralisirt man aus einer Bürette 20 cbcm Normal-Kalilösung mit dieser verdünnten Säure und verbraucht man davon 18 cbcm, so müssen 18 Vol. der Säure bis zu 20 Vol. verdünnt werden, um die Normal-Schwefelsäurelösung zu geben. Auch hier wird dann begreiflich, nach vollzogener Verdünnung, controlirt, ob genau gleiche Volumina der Normal-Kalilösung und der Säurelösung sich gegenseitig neutralisiren, eventuell wird die Säure genau gestellt (siehe oben).

Bei der alkalimetrischen Prüfung der kohlensauren Alkalien erschwert das Freiwerden von Kohlensäure die Erkennung des Neutralisationspunktes. Es ist dann am besten, von der alkalimetrischen Flüssigkeit, also von der Normalsäure, einen Ueberschuss anzuwenden, das heisst, ohne Weiteres

so viel derselben in die heisse alkalische Flüssigkeit einfliessen zu lassen, dass diese lebhaft roth, also sauer wird, und nach dem Aufkochen, wobei die Kohlensäure vollständig entweicht, roth bleibt. Dann nimmt man die überschüssige Säure durch Normal-Kalilösung genau weg und zieht die hierzu verbrauchten Cubikcentimeter der Lösung von den verbrauchten Cubikcentimetern der Normal-Säurelösung ab. Man habe z. B. bei der Prüfung von 3·1 g einer calcinirten Soda (= $^1/_{10}$ Aeq. Natron) 54 cbcm Normalsäure nöthig gehabt, um eine nach dem Erhitzen hellrothe, saure Flüssigkeit zu erhalten, und es seien 2 cbcm Normal-Kalilösung erforderlich gewesen, um die rothe Farbe eben wieder in Blau überzuführen, so ist der Natrongehalt der Soda 54 — 2 = 52 Proc. Man nennt das Wegnehmen eines Ueberschusses des maassanalytischen Reagens das Zurücktitriren; es findet auch in anderen Fällen mit grossem Vortheile Anwendung, nicht allein bei der alkalimetrischen Bestimmung der kohlensauren Alkalien [1]).

Das in der Natur vorkommende Wasser. — Da das Wasser ein Lösungsmittel für sehr viele Körper ist, so kann begreiflich das natürliche Wasser so gut wie nie vollkommen reines Wasser sein, sondern muss von den löslichen Körpern enthalten, mit denen es in Berührung stand. Man pflegt nach dem Vorkommen, den wesentlichen Bestandtheilen und der Verwendung zu unterscheiden: Regenwasser, Brunnenwasser, Quellwasser, Flusswasser, Mineralwasser, Soolwasser, Meerwasser.

In dem Regenwasser, aus dem Wasserdampfe der Luft verdichtetem Wasser, finden sich die Bestandtheile der Luft und des in der Luft vorhandenen Staubes. Es enthält zunächst geringe Mengen, nicht über $^1/_{100}$ seines Volumens, von den Gasen der Luft, nämlich Stickstoffgas, Sauerstoffgas und Kohlensäuregas. Wie viel von den Gasen vorkommt, ist vorzüglich von der Temperatur abhängig. Stickstoffgas und Sauerstoffgas stehen in dem Verhältniss zu einander, in welchem sie von Wasser gelöst werden, das heisst die Luft des Regenwassers enthält bis 34 Volumenprocent Sauerstoffgas (S. 184); der Gehalt an Kohlensäuregas beträgt bis etwa 2·5 Vol. in 100 Vol. der Luft des Wassers. Ferner enthält das Regenwasser, und zwar vorzugsweise das zuerst fallende, die Ammoniumverbindungen der Luft, nämlich kohlensaures, salpetrigsaures und salpetersaures Ammonium. Auch die löslichen und unlöslichen Bestandtheile des organischen und anorganischen Staubes der Luft müssen sich vorzüglich in dem erst fallenden Regenwasser finden. Man hat Chlornatrium, Calciumsalze, Magnesiumsalze nachgewiesen. Der organische Staub besteht zum Theil aus Organismen, und Keimen, Sporen derselben; daher kommt es, dass das Regenwasser, wenn es bei höherer Temperatur der Luft stehen bleibt, übelriechend wird, in Fäulniss übergeht, wie man sagt, indem sich darin Organismen, wie Conferven, Infusorien, ausserordentlich vermehren und entwickeln. Es ist überflüssig zu sagen, dass das von Dächern abfliessende Wasser anfangs mit Staub sehr beladen sein kann, und dass durch ört-

[1]) Ueber Maassanalyse: Mohr, Lehrbuch der Titrirmethode, (3. Aufl., Braunschweig), E. Fleischer, Die Titrirmethode als selbständige quantitative Analyse, 2. umg. Aufl., Leipzig 1876; über Analyse im Allgemeinen: Fresenius, Anleitung zur qualitativen Analyse (13. Aufl., Braunschweig 1869) und Anleitung zur quantitativen Analyse (6. Aufl., Braunschweig 1875); H. Rose, Handbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl., vollendet von R. Finkener, Leipzig 1871.

liche Verhältnisse, z. B. durch Vulcane, durch Hüttenwerke, durch Fabriken, Stoffe in die Atmosphäre und das Regenwasser gelangen können, welche nicht allgemein vorkommen, so schweflige Säure, Schwefelsäure, Salzsäure. — Schneewasser gleicht im Allgemeinen dem Regenwasser, aus leicht ersichtlichen Gründen.

Das atmosphärische Wasser (Regenwasser, Schneewasser, Thau), welches in die lockere Erdschicht sickert, und das aus Flüssen und Bächen in das benachbarte Erdreich eindringende Wasser sammelt sich meist schon in geringer Tiefe über den für Wasser undurchdringlichen Erdschichten und Gesteinschichten an, am häufigsten über einer Thonlage. Wird nun in die obere Erdschicht ein Schacht gegraben, so zieht sich das Wasser von allen Seiten in denselben und es entsteht ein Brunnen. Es ist klar, dass die Beschaffenheit des Brunnenwassers abhängig sein muss von der Beschaffenheit des Erdreichs, in welchem der Brunnen gegraben ist, denn das durch die Erde sickernde Wasser nimmt begreiflich von den löslichen Bestandtheilen der Erde auf. Schon Plinius sagt: *Tales sunt aquae, qualis terra per quam fluunt.*

In der oberen, lockeren Erdschicht findet sich Kohlensäuregas in reichlicher Menge, herrührend, in der Regel wenigstens, vom Verwesen der abgestorbenen Vegetation, des sogenannten Humus. Das Wasser, welches durch diese Erdschicht sickert, nimmt das Gas auf und daher kommt der reichliche Gehalt des Brunnenwassers an Kohlensäuregas, dem es den erfrischenden Geschmack verdankt. Bisweilen sammelt sich bekanntlich in Brunnen über dem Wasser so viel Kohlensäure an, dass das Hinabsteigen lebensgefährlich wird.

Kohlensäurehaltiges Wasser ist ein Lösungsmittel für manche Verbindungen, auf welche reines Wasser nicht lösend wirkt; es löst z. B. kohlensaures Calcium, kohlensaures Magnesium, kohlensaures Mangan und Eisen, indem es diese unlöslichen neutralen Kohlensäuresalze in lösliche zweifachsaure Salze verwandelt; es löst phosphorsaures Calcium und wirkt sogar zersetzend auf fein zertheilte Kieselsäureverbindungen.

Steht ein Brunnen in einer Erdschicht, aus welcher Wasser nichts oder doch nur wenig zu lösen vermag, so wird das Wasser von Erdbestandtheilen frei oder fast frei sein. In manchen Gegenden ist das Brunnenwasser fast so frei davon wie Regenwasser. Steht dagegen ein Brunnen in einer Erdschicht, aus welcher das Wasser, für sich oder durch Vermittelung der Kohlensäure, Erdbestandtheile aufzulösen vermag, so enthält es mehr oder weniger von diesen. Die am häufigsten und in verhältnissmässig reichlichster Menge vorkommenden Stoffe sind: kohlensaures Calcium, schwefelsaures Calcium (Gyps), schwefelsaures Magnesium oder Chlormagnesium, Chlornatrium (Kochsalz). Dass das Brunnenwasser von manchen in dem Boden vorkommenden löslichen Verbindungen nichts, oder doch nur Spuren enthält, hat in dem Absorptionsvermögen der lockeren Erde für diese Verbindungen seinen Grund. Daher kommt es z. B., dass sich in dem Brunnenwasser nur sehr geringe Mengen organischer Substanzen finden. Nimmt auch das auf die Erde fallende Wasser aus der obersten, humushaltigen Erdschicht so viel organische Substanzen auf, dass es gelblich gefärbt wird, beim Einsickern in die Tiefe werden ihm

diese durch die Erde entzogen; die lockere Erde wirkt nicht allein mechanisch als Filtrirschicht, sie wirkt auch chemisch als Reinigungsschicht.

Was von dem Brunnenwasser gesagt wurde, gilt auch von dem Quellwasser, denn der Ursprung des Quellwassers ist gleich dem des Brunnenwassers. Wird das auf eine Höhe fallende oder niedergeschlagene atmosphärische Wasser, welches in die Erde sickert, durch eine für Wasser undurchdringliche Schicht aufgehalten, so sucht es sich seitwärts einen Ausweg, es fliesst am Abhange der Höhe über der undurchdringlichen Schicht als Quelle ab. Natürlich ist deshalb die Beschaffenheit des Quellwassers abhängig von der Beschaffenheit der Erde, aus welcher die Quelle hervorkommt. Es kann von Erdbestandtheilen ganz freie aber auch daran sehr reiche Quellwasser geben. Mit Bäumen und einer starken Humusschicht bedeckte Kalkgebirge (z. B. der Elm bei Braunschweig) liefern ein mit zweifach-kohlensaurem Calcium ganz beladenes Quellwasser, während Granitgebirge (z. B. das Brockengebirge) oder Sandsteingebirge an Erdbestandtheilen arme Quellen und Wasser haben.

Die Temperatur des Brunnenwassers, auch meist der Quellwasser, ist im Allgemeinen die mittlere Erdtemperatur der Gegend, d. h. die Temperatur der Erdschicht, auf welche der Temperaturwechsel der Luft keinen Einfluss hat.

Gelangt das im Innern der Anhöhen und Berge herabfliessende Wasser unter die aufgeschwemmten Schichten der Thäler und Ebenen und findet sich in diesen Schichten eine für Wasser undurchdringliche Schicht, z. B. Gesteinsschicht oder Thonschicht, so verhindert diese das Aufsteigen des Wassers an die Oberfläche, selbst wenn fortwährend das in Spalten und Höhlungen von den Bergen nachfliessende Wasser auf das angesammelte Wasser einen Druck ausübt. Durchbohrt man aber diese für Wasser undurchdringliche Schicht, so wird nach dem Gesetze der communicirenden Röhren das unterhalb derselben befindliche Wasser aus dem Bohrloche getrieben und es entsteht ein artesischer Brunnen (erbohrter Brunnen, erbohrte Quelle).

Calciumsalze und Magnesiumsalze, gewöhnlich zweifach-kohlensaures Calcium und schwefelsaures Calcium, ertheilen dem Brunnenwasser und Quellwasser die Eigenschaft, welche man die Härte des Wassers nennt, sie machen das Wasser hart. Ein Wasser, welches wenig von den fraglichen Salzen enthält, wird weich genannt. Hartes Wasser eignet sich nicht zum Waschen, gibt keinen Seifenschaum, weil die vorhandenen Erdsalze die Seife zersetzen; es trübt sich auf Zusatz einer Lösung von Seife in Weingeist, und zwar mehr oder weniger stark, je nachdem es mehr oder weniger hart ist. Hartes Wasser wird beim Kochen trübe, indem mit der vorhandenen freien Kohlensäure auch die Hälfte der Kohlensäure des zweifach-kohlensauren Calciums weggeht, was die Ausscheidung von unlöslichem neutralen kohlensauren Calcium zur Folge hat. Auch schon beim Stehen des Wassers an der Luft findet das Entweichen der Kohlensäure und die Ausscheidung von kohlensaurem Calcium statt; daher schmeckt gestandenes Brunnenwasser fade, wegen des geringen Gehaltes an Kohlensäure, und daher entsteht in den Wassercaraffen ein das Glas trübender Ueberzug von kohlensaurem Calcium, der sich durch Essig, durch verdünnte Salzsäure, oder durch Abbrennen von Schwefel in den Flaschen,

nämlich durch schweflige Säure entfernen lässt[1]). Durch Aufkochen oder Stehenlassen wird also hartes Wasser weicher.

Beim Einkochen, Eindampfen des harten Wassers bildet sich in den Kochgefässen, so in den Wasserkesseln der Küchen und in den Dampfkesseln, eine feste krystallinische Ablagerung, der Kesselstein (fälschlich Salpeter genannt), welcher nach längerer Zeit die Kesselwand als dicke Kruste überzieht. Die Bildung von Kesselstein wird vorzüglich durch schwefelsaures Calcium veranlasst, indem sich dieses ausscheidet, in dem Maasse, als das Wasser, das Lösungsmittel, verdampft. Das schwefelsaure Calcium ist nämlich ein wenig lösliches Salz. Begreiflich wird zugleich auch das kohlensaure Calcium ausgeschieden und geht in die Incrustation ein, aber kohlensaures Calcium allein gibt unter gewöhnlichen Umständen keinen festen Kesselstein, bleibt pulverig, schlammig.

In hartem Wasser kochen sich Hülsenfrüchte nicht weich, vermuthlich weil die sich ausscheidenden Kalksalze die Hülse incrustiren.

Man sollte meinen, das Flusswasser müsse in seiner Beschaffenheit mit dem Quellwasser übereinstimmen, da die Flüsse aus Quellen entstehen. Dem ist aber nicht so; selbst wenn das Quellwasser sehr hart ist, zeigt sich das fliessende Wasser, das Wasser der Bäche und Flüsse, welche von den Quellen gespeist werden, mehr oder weniger weich. Wie nämlich aus hartem Wasser beim Stehen in den Wasserflaschen kohlensaures Calcium sich ausscheidet, in Folge des Entweichens von Kohlensäure, so scheidet sich aus demselben auch beim Fliessen im Flussbette kohlensaures Calcium aus. Deshalb erscheint Flusswasser fade, wie gestandenes Wasser. In der Nähe der Quelle kann begreiflich das fliessende Wasser noch hart sein, aber je weiter es sich von der Quelle entfernt, je länger es fliesst, desto mehr verliert es an kohlensaurem Calcium, desto weicher wird es. Den Bächen aus harten Quellen mischen sich später häufig Bäche aus weichen Quellen bei, was ebenfalls die Härte des Flusswassers vermindert, namentlich den Gehalt an schwefelsaurem Calcium herabbringt. Die Quellen des schon erwähnten Muschelkalkhöhenzugs, des Elms, haben bisweilen ein mit zweifach-kohlensaurem Calcium so beladenes Wasser, dass das Wasser Pflanzen und andere Gegenstände (Mühlenräder) mit einer Incrustation von kohlensaurem Calcium überzieht und zur Bildung von Kalksinter (Duckstein, Tuffstein) Veranlassung gibt, aber je mehr sich die Bäche und die daraus entstehenden Flüsse vom Elme entfernen, desto weicher wird das Wasser derselben.

Im Folgenden ist die Zusammensetzung des Wassers einiger der bekanntesten Flüsse angegeben:

[1]) Essig oder verdünnte Salzsäure vermögen allerdings in vielen Fällen den brennenden Schwefel zu ersetzen, aber nicht immer, nicht dann, wenn das Wasser kohlensaures Mangan enthält. Dies gibt nämlich Veranlassung zur Ausscheidung von Manganoxyd, das nach dem Ausspülen der Flaschen mit Essig in braunen Punkten zurückbleibt. Durch Abbrennen von Schwefelfaden oder Schwefelhölzern in den Flaschen entfernt man sie leicht; die schweflige Säure gibt damit leichtlösliches schwefelsaures Mangan.

100 000 Theile Wasser enthalten:

<table>
<tr><th></th><th>Rhein bei Basel.</th><th>Elbe bei Hamburg.</th><th>Donau bei Wien.</th><th>Spree bei Berlin.</th><th>Seine vor Paris.</th><th>Themse bei London Bridge.</th></tr>
<tr><td>Kohlensaures Calcium</td><td>12·8</td><td>7·0</td><td>8·4</td><td>6·5</td><td>16·6</td><td>11·5</td></tr>
<tr><td>Kohlensaures Magnesium</td><td>1·3</td><td>0·4</td><td>1·5</td><td>0·9</td><td>0·3</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Kohlensaures Kalium</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Kohlensaures Natrium</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Schwefelsaures Calcium</td><td>1·5</td><td rowspan="2">0·7</td><td>0·3</td><td>—</td><td>2·7</td><td>4·5</td></tr>
<tr><td>Schwefelsaures Magnesium</td><td>0·4</td><td>1·3</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Schwefelsaures Kalium</td><td>—</td><td>—</td><td rowspan="2">0·2</td><td>0·6</td><td>0·5</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Schwefelsaures Natrium</td><td>0·2</td><td>—</td><td>0·6</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Chlorcalcium</td><td>—</td><td rowspan="3">0·4</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>6·2</td></tr>
<tr><td>Chlormagnesium</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Chlorkalium</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>0·3</td></tr>
<tr><td>Chlornatrium</td><td>0·2</td><td>—</td><td>—</td><td>0·1</td><td>1·2</td><td>3·6</td></tr>
<tr><td>Salpetersaure Erdalkalien</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>0·5</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Salpetersaure Alkalien</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>0·3</td><td>0·9</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Kieselsaure Alkalien</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>Spur</td></tr>
<tr><td>Kieselsäure</td><td>0·2</td><td>0·5</td><td>0·5</td><td rowspan="3">1·3</td><td>2·4</td><td>0·2</td></tr>
<tr><td>Thonerde</td><td>—</td><td rowspan="2">0·1</td><td rowspan="2">0·2</td><td rowspan="2">0·3</td><td>—</td></tr>
<tr><td>Eisenoxyd</td><td>Spur</td><td>Spur</td></tr>
<tr><td>Organische Substanzen</td><td>0·3</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>10·0</td></tr>
</table>

Mineralwasser nennt man im Allgemeinen Wasser, welche wegen gewisser Bestandtheile zu Heilzwecken benutzt werden. Sie enthalten ihre Bestandtheile aus der Erde, auf ähnliche Weise, wie die Quellwasser und Brunnenwasser. Kommen sie aus bedeutender Tiefe oder von vulcanischen Heerden, so haben sie eine höhere Temperatur als die mittlere Temperatur der Gegend; sie heissen, wenn die Temperatur erheblich höher ist, Thermen oder Thermalwasser (Karlsbad 74° C., Wiesbaden 70°, Barèges 50°, Teplitz 49°, Bath 47°, Vichy 45° C.). Man erinnere sich, dass die Temperatur der Erde, unterhalb der Erdschicht, auf welche die Temperatur der Luft nicht mehr einwirkt, für jede 100 Fuss Tiefe um ungefähr 1° C. zunimmt. Das Wasser tiefer artesischer Brunnen kann daher auch schon Thermalwasser sein. So liefert der 1750 rheinl. Fuss tiefe artesische Brunnen von St. Grenelle in Paris ein Wasser von 27° C., das 2219 Fuss tiefe Bohrloch zu Rehme ein Wasse r (Salzscole) von 33° C.

Entstehen die Mineralwasser da, wo im Innern der Erde Kohlensäuregas in reichlicher Menge vorhanden ist oder sich entwickelt, so absorbiren sie eine der Tiefe und dem dadurch bedingten Drucke entsprechende Menge dieses Gases. Beim Aufsteigen, bei der Verminderung des Druckes, sind sie nicht im Stande, das absorbirte Gas zurückzuhalten, an der Oberfläche der Erde dringt mit dem Wasser Kohlensäuregas hervor, die Wasser perlen, moussiren. Das kohlensäurereiche Wasser veranlasst nun im Innern der Erde Zersetzungen der vorhandenen Gesteine, bei den Thermen unter Mitwirkung der höheren Temperatur, und dadurch vorzüglich kommen die verschiedenen löslichen Bestandtheile in die Wasser.

Nach den Bestandtheilen, wegen der die Mineralwasser Anwendung erleiden, theilt man sie in Classen und Gruppen. Säuerlinge (Sauerbrunnen) nennt man kalte, durch grossen Gehalt an Kohlensäuregas ausgezeichnete Wasser, welche nur geringe Mengen von Salzen, so Chlornatrium (Kochsalz) und kohlensaures Natrium, enthalten. Sie werden vielfach als Luxustrinkwasser benutzt (Selters). — Die alkalischen Wasser (Natronwasser) enthalten kohlensaures Natrium als überwiegenden Bestandtheil, neben anderen Salzen, wie Kochsalz, schwefelsaures Natrium (Glaubersalz) u. s. w. Sie sind oft reich an Kohlensäure, bald kalt, bald warm (Bilin, Ems). In den salinischen Wassern fehlt das kohlensaure Natrium, oder tritt dasselbe doch gegen die anderen Salze sehr zurück. Nach dem in grösster Menge vorhandenen Salze unterscheidet man davon: Glaubersalzwasser (Marienbad, Eger); Kochsalzwasser (Kissingen, Wiesbaden); Bitterwasser, worin Bittersalz, das ist schwefelsaures Magnesium, Chlormagnesium, Glaubersalz, Kochsalz (Püllna, Seidschütz, Friedrichshall). — Die alkalisch-salinischen Wasser enthalten gleichwerthig kohlensaures Natrium, schwefelsaures Natrium, Kochsalz u. s. w. (Karlsbad, Teplitz). — In den Stahlwassern (Eisenwassern) macht Ferrocarbonat den wesentlichsten Bestandtheil aus; sie enthalten davon im Liter selten mehr als 0·06 g (Pyrmont, Driburg, Spaa). — Die Schwefelwasser sind durch den, immer geringen, Gehalt an Schwefelwasserstoff ausgezeichnet, neben welchem bisweilen alkalische Sulfurete vorkommen; man erkennt diese Wasser an dem Geruche nach faulen Eiern (Nenndorf, Eilsen, Aachen, Burtscheid). — Indifferente Mineralwasser nennt man warme oder heisse Wasser, deren Gehalt an gelösten Bestandtheilen nur unbedeutend ist, die man nur wegen der hohen Temperatur als Heilmittel anwendet (Pfäfers 44° C., Gastein 35° C.).

Die an Kochsalz reichen Wasser, aus denen man das Kochsalz gewinnt, führen speciell den Namen Salzsoolen. In manchen Salzsoolen sind die Chlorverbindungen von beachtenswerthen Mengen von Bromverbindungen begleitet; auch Jodverbindungen kommen vor. Das Meerwasser kann als ein Soolwasser betrachtet werden; es enthält etwa 3·5 Proc. Salze, von denen Kochsalz den grössten Theil ausmacht, nämlich etwa 2·7 Proc. Seine Zusammensetzung ist interessant, weil das Meer die grosse Niederlage aller löslichen Substanzen der Erde wird (siehe bei Chlornatrium). Der Chlornatriumgehalt der verschiedenen Meere ist im Allgemeinen ziemlich der gleiche. Doch ist in den Binnenmeeren, wie in der Ostsee und dem Schwarzen Meere, der Salzgehalt geringer als im Weltmeer. Ferner findet sich das Meerwasser nach den Polen zu weniger salzig als in warmen Gegenden. Das Wasser mancher Landseen ist bisweilen ebenfalls reich

an Salzen, an Kochsalz, Glaubersalz, kohlensaurem Natrium u. s. w. In vulcanischen Gewässern kommen wohl freie Schwefelsäure und Salzsäure vor; das Wasser der aus den Suffionen entstehenden Lagunen in einer Gegend Toscanas enthält Borsäure. In Grubenwassern können sich Eisenvitriol, Kupfervitriol, Alaun finden. Es gilt eben, was oben gesagt ist, die Beschaffenheit der Wasser hängt von der Beschaffenheit des Erdreichs ab, durch welches sie fliessen. Im weitesten Sinne des Wortes sind alle Wasser Mineralwasser, mit Ausnahme des Regenwassers.

Quellwasser, Brunnenwasser und Flusswasser (fliessendes Wasser) sind die Wasser, welche als Trinkwasser und zur Verwendung im Haushalte, sowie in den Gewerben und Fabriken dienen; die Kenntniss der Beschaffenheit derselben ist deshalb von grösster Wichtigkeit. In einigen wasserarmen Gegenden kommt dazu das in den Cisternen gesammelte Regenwasser, während bei uns Regenwasser nur für wenige Zwecke verwandt wird. Das Wasser der Teiche und süssen Landseen schliesst sich an das fliessende Wasser an.

Bei Beurtheilung der Beschaffenheit dieser Wasser, welche man gemeinschaftlich mit dem Namen der süssen Wasser umfasst, im Gegensatz zu Meerwasser, Salzwasser, kommen in Betracht die Härte, die Temperatur und die Reinheit. Unter Härte des Wassers versteht man, wie oben gesagt, den Gehalt an Calciumsalzen und Magnesiumsalzen. Quellwasser und Brunnenwasser können weiches Wasser sein, können aber auch sehr hart sein; fliessendes Wasser (auch Teichwasser und das Wasser süsser Landseen) ist fast immer weiches Wasser, besonders das Wasser der grösseren Flüsse; Regenwasser ist selbstverständlich stets sehr weich.

Es ist nicht gleichgültig, ob die Härte eines Wassers allein oder doch vorzüglich von seinem Gehalte an kohlensaurem Calcium (oder Magnesium) herrührt, oder ob sie zum grossen Theile auf Rechnung eines Gehaltes an schwefelsaurem Calcium, resp. an anderen Calciumsalzen oder Magnesiumsalzen kommt. Im ersteren Falle wird das Wasser beim Stehen oder Aufkochen weich, im letzteren Falle bleibt es dann hart und um so härter, je mehr die Härte durch schwefelsaures Calcium etc. bedingt ist.

Die Temperatur des Brunnenwassers und Quellwassers ist, wie ebenfalls schon oben gesagt wurde, die mittlere Temperatur der Gegend, die Temperatur der Keller. Die Temperatur des fliessenden Wassers unterliegt sehr bedeutenden, von der Temperatur der Luft abhängenden Verschiedenheiten, ist im Winter sehr niedrig, im Sommer sehr hoch.

Unter reinem Wasser hat man Wasser zu verstehen, das nichts anderes enthält, als was es seiner Natur nach enthalten muss; unreines Wasser ist Wasser, worin sich fremdartige, nicht hineingehörende Stoffe finden. Hartes und weiches Wasser können rein und unrein sein. Nach Regen ist fliessendes Wasser fast immer von aufgeschlämmtem thonigen Staube getrübt, also unrein. Das Wasser der Bäche und kleineren Flüsse enthält oft organische Stoffe, die durch das Laub der Bäume, durch Flachsrotten etc. hineingekommen sind. Durch Abgänge von Fabriken, von Gerbereien, Schlächtereien, Färbereien, durch die Abzüge aus grossen Städten wird fliessendes Wasser oft sehr verunreinigt. Steht ein Brunnen in der Nähe einer Düngerstätte, so kann das Wasser dadurch unrein werden.

Als gutes Trinkwasser ist ein Wasser zu betrachten, das klar, farblos, rein, kühl ist, Luft (Sauerstoffgas und Stickstoffgas) und Kohlensäuregas

in nicht zu geringer Menge, etwas zweifach-kohlensaures Calcium und Kochsalz enthält; also im Allgemeinen ein von kohlensaurem Calcium und etwas kohlensaurem Magnesium mässig hartes Wasser, das hinreichend kühl, lufthaltig und kohlensäurehaltig ist, um erfrischend zu sein. Die Meinung, das weichste Wasser sei das beste Trinkwasser, ist eine unrichtige; das kohlensaure Calcium des Trinkwassers hat eine physiologische Bedeutung, indem es zur Bildung der Knochen dienen kann. Boussingault fand bei Versuchen an Schweinen, dass das kohlensaure Calcium des Trinkwassers im Körper zurückgehalten wird. Andere Calciumsalze und Magnesiumsalze, namentlich schwefelsaures Calcium (Gyps), erhöhen die Güte des Trinkwassers nicht, beeinträchtigen sie vielmehr, wenn sie reichlich vorkommen. Bei Mangel an geeignetem Wasser werden indess Wasser, welche namhafte Mengen von Gyps und anderen Salzen enthalten, als Trinkwasser benutzt, selbst Wasser, welche den Charakter von sehr schwachen Kochsalzwassern haben.

Gutes Trinkwasser soll im Liter etwa 8 cbcm Sauerstoffgas und 17 cbcm Stickstoffgas enthalten. Befinden sich in einem Wasser leicht oxydirbare organische Substanzen, so nimmt der Sauerstoffgehalt ab, indem er zur Oxydation der organischen Substanzen verbraucht wird. Nach Miller ist jedes Wasser, das auf einen Raumtheil Sauerstoff mehr als zwei Raumtheile Stickstoff enthält, als Trinkwasser unbrauchbar.

Im Flusswasser kommen 6 bis 9 cbcm Sauerstoffgas und 13 bis 20 cbcm Stickstoffgas vor. Quellwasser und Brunnenwasser sind ärmer an Sauerstoffgas, tauschen aber beim Stehen an der Luft einen Theil des Stickstoffs gegen Sauerstoff aus. Ueber den Gehalt an Kohlensäure lässt sich Allgemeines kaum sagen, da derselbe sehr von dem Gehalte an Zweifach-kohlensäuresalzen abhängig ist. Man pflegt nämlich nicht allein das Kohlensäuregas als freie Kohlensäure anzuführen, sondern auch den Theil der Kohlensäure, durch welchen die neutralen Kohlensäuresalze (z. B. das kohlensaure Calcium) in zweifach-saure verwandelt sind, pflegt also für freie Kohlensäure alle Kohlensäure zu nehmen, welche beim Erhitzen des Wassers weggeht. Quellwasser und Brunnenwasser sind fast immer reicher an Kohlensäure als Flusswasser, entlassen aber beim Stehen an der Luft einen Theil der Kohlensäure (S. 210).

Begreiflich muss die Menge der Gase, welche ein Wasser enthält, sehr abhängig sein von der Temperatur und von dem Drucke der Atmosphäre. Das Wasser hochliegender Gebirgsseen ist so arm an Luft, dass Fische darin nicht leben können (S. 182). Es verdient bemerkt zu werden, dass Wasser, welches arm an Gasen oder ganz frei davon ist, wie gekochtes Wasser und destillirtes Wasser, ausserordentlich schnell Sauerstoffgas, Stickstoffgas und Kohlensäuregas aus der Luft aufnimmt, aërirt wird, wie man sagt. Wasser, das wegen geringen Gehaltes an Luft oder Mangels an Luft zum Trinkwasser ungeeignet ist, wird deshalb geeignet dazu, wenn man es aërirt, auf passende Weise mit Luft in Berührung bringt, wobei natürlich vorausgesetzt wird, dass Temperatur und Luftdruck hinreichende Aërirung gestatten.

Die Menge der festen Bestandtheile beträgt in gutem Trinkwasser im Liter 100 bis 500 mg, davon die Hälfte oder mehr kohlensaures Calcium. Bei einem Gehalte unter 100 mg nähern sich die Wasser dem destillirten Wasser (so Regenwasser); ein Gehalt von über 300 mg macht die Wasser

sehr hart, wenn Calciumsalze oder Magnesiumsalze die wesentlichen Bestandtheile sind. Wie ausserordentlich verschieden das Flusswasser, Quellwasser und Brunnenwasser in Rücksicht auf Menge und Natur der festen Bestandtheile sein kann, ergibt sich aus Früherem. Die Menge ist überdies bedeutenden Schwankungen unterworfen, je nachdem es viel geregnet hat oder Trockenheit herrschte, und bei dem Flusswasser wird auch die Natur der Bestandtheile im Laufe des Flusses sehr geändert, wenn der Fluss andere Flüsse oder Bäche aufnimmt, durch grosse Städte geht etc. Im Wasser des Rheins bei Basel fand Pagenstecher im Liter 170 mg feste Bestandtheile, davon, wie aus der Tabelle S. 212 hervorgeht, 128 kohlensaures Calcium, 12 kohlensaures Magnesium, 15 schwefelsaures Calcium. Bei Arnheim fand Gunning im Rheinwasser im Liter 159 mg feste Bestandtheile, davon 87 kohlensaures Calcium, 20 schwefelsaures Calcium, 18 Chlornatrium. Das Wasser der Seine enthält nach Deville oberhalb Paris bei Bercy im Liter 254 mg feste Bestandtheile, davon 166 kohlensaures Calcium, 120 schwefelsaures Calcium; bei der Pompe de Chaillot 432 mg feste Bestandtheile, davon 160 kohlensaures Calcium, 42 kohlensaures Magnesium, 39 schwefelsaures Calcium, 27 Schwefelsäure-Salze von Magnesia und Alkalien, 32 Chloride. Das Wasser eines fliessenden Brunnens[1]) in Augsburg enthält nach Röthe im Liter 283 mg feste Bestandtheile, davon 183 kohlensaures Calcium, 59 kohlensaures Magnesium, 16 schwefelsaures Magnesium; gewiss ein vortreffliches Trinkwasser. Das Wasser des Brunnens im *Jardin des plantes* zu Lyon enthält nach Bineau im Liter 1000 mg feste Bestandtheile, davon 280 kohlensaures Calcium, 170 schwefelsaures Calcium, 300 Chlorcalcium und Chlormagnesium, 120 Chlornatrium und Chlorkalium, 200 salpetersaures Calcium und salpetersaures Magnesium; Muster eines sehr harten, schlechten Wassers. Ein in Braunschweig als Trinkwasser sehr geschätztes Wasser enthält im Liter 396 mg kohlensaures Calcium, 230 mg Gyps, 368 mg Kochsalz, also ein sehr hartes Wasser.

Für die Verwendungen des Wassers zu technischen Zwecken ist im Allgemeinen ein weiches, reines Wasser das geeignetste. Es taugt am besten zum Ausziehen von Pflanzenstoffen, zum Speisen der Dampfkessel, zum Waschen. In einigen Fällen wird ein an kohlensaurem Calcium reicheres Wasser vorgezogen, so in den Färbereien für manche Farben, und bisweilen ist härteres Brunnenwasser oder Quellwasser wegen seiner niederen Temperatur brauchbarer als weicheres, aber wärmeres Flusswasser, z. B. zu Kühlwasser im Sommer. Für manche Zwecke muss das Wasser nicht allein weich und rein, sondern auch möglichst rein von Alkalisalzen sein, welche bekanntlich das Wasser nicht hart machen. Wendet man z. B. in den Rübenzuckerfabriken zum Verdünnen oder Ausziehen des Rübenbreies ein an Kochsalz reiches Wasser an, so geht dies Salz in die Zuckermasse ein und macht einen Theil des Zuckers unkrystallisirbar. Gekochtes hartes Wasser ist oft wie weiches Wasser zu benutzen.

[1]) Wenn man von Brunnenwasser redet, versteht man allerdings gewöhnlich das Wasser gegrabener Brunnen, der Pumpbrunnen. Die Röhrenbrunnen oder Laufbrunnen geben Quellwasser oder in Cisternen gesammeltes oder aus Flüssen gehobenes Wasser, deren Wasser kann also ganz verschieden von dem Wasser der Pumpbrunnen sein.

Um die relative Brauchbarkeit eines Wassers für die eine oder andere Verwendung kennen zu lernen, hat man durchaus nicht immer nöthig, eine vollständige Analyse desselben auszuführen, oft geben einige wenige Versuche genügenden Aufschluss. Reines Wasser ist klar, farblos, geruchlos und von reinem Geschmacke. Aufgeschlämmte erdige Theile machen das Wasser trübe, gelbliche Färbung deutet auf organische Stoffe, widriger Geruch und Geschmack rühren von Fäulnissproducten organischer Stoffe her.

Lässt das Wasser beim Stehen oder Fliessen einen gelben Bodensatz (Ocher) fallen, so enthält es Ferrocarbonat, so ist es eisenhaltig; es nimmt allmälig eine tintenartige Färbung an, wenn man ein Stück von einem Gallapfel hineinwirft.

Seifenlösung (Lösung von Seife in schwachem Spiritus oder Seifenspiritus der Apotheken) belehrt über die Härte des Wassers; je stärker ein Wasser davon getrübt wird, desto härter ist es, desto mehr Kalksalze oder Magnesiasalze enthält es (siehe unten).

Wird das Wasser in einem Kochfläschchen gekocht, so trübt es sich um so mehr, je mehr es kohlensaures Calcium (und Magnesium) enthält. Trübt sich das erkaltete, von dem Bodensatze klar abgegossene oder filtrirte Wasser mit Seifenlösung, so kommen darin neben kohlensaurem Calcium andere Calciumsalze oder Magnesiumsalze vor, gewöhnlich schwefelsaures Calcium. Aus dem Unterschiede der Stärke der Trübung, welche Seifenlösung in dem ungekochten und gekochten Wasser hervorbringt, kann man ersehen, wie viel von der Härte des Wassers auf kohlensaures Calcium (resp. Magnesium) kommt, wie viel auf schwefelsaures Calcium (resp. Chlorcalcium, Chlormagnesium etc.). Die von kohlensaurem Calcium herrührende Härte wird also durch Kochen beseitigt, die von schwefelsaurem Calcium etc. herrührende nicht; es ist die bleibende Härte (siehe unten). Auch durch Sodalösung (Lösung von kohlensaurem Natrium) wird die Härte des Wassers erkannt, je stärker ein Wasser davon getrübt wird, namentlich beim Erhitzen, desto härter ist es.

Macht man das Wasser durch einige Tropfen Salpetersäure sauer und fügt man dann eine Lösung von salpetersaurem Silber hinzu, so ergibt sich aus der Stärke der eintretenden weissen Trübung oder Fällung (Chlorsilber) die Grösse des Gehalts an Chloriden, gewöhnlich Kochsalz. Ist die Fällung so stark, dass sie beim Umrühren sogleich zu käsigen Flocken zusammengeht, so ist das Wasser verhältnissmässig reich an Chloriden, stellt sich nur Trübung ein, so enthält das Wasser nur Spuren von Chloriden. Ein grosser Chlorgehalt deutet darauf hin, dass das Wasser mit Fäcalmassen verunreinigt ist. Diese enthalten viel Kochsalz, da das meiste von uns genossene Kochsalz wieder im Urin und den Excrementen entfernt wird. Natürlich kann der Chlorgehalt auch von anderen Ursachen, Nähe des Meeres oder von salzführenden Schichten herrühren und dann ganz unschädlich sein. Zuweilen wird auch absichtlich Kochsalz in Brunnenwasser geworfen, da sonderbarer Weise vielfach geglaubt wird, schlechtes Wasser durch Kochsalz verbessern zu können.

Macht man das Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure sauer und setzt man dann eine Lösung von Chlorbaryum hinzu, so gibt die Stärke der entstehenden weissen Trübung oder Fällung (schwefelsaures Baryum)

Aufschluss über den relativen Betrag des Gehaltes an Schwefelsäuresalzen.

Fügt man dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser erst eine Lösung von oxalsaurem Kalium und dann Ammoniakflüssigkeit hinzu, bis es stark nach dieser riecht, so zeigt die Stärke der entstehenden weissen Trübung oder Fällung (oxalsaures Calcium) den relativen Gehalt an Kalk an. Giesst man nach etwa 12 Stunden die Flüssigkeit von dem Niederschlage klar ab, oder filtrirt man sie ab, und gibt man ihr eine Lösung von phosphorsaurem Natrium und noch Ammoniakflüssigkeit hinzu, so entsteht eine weisse Trübung oder ein weisser, krystallinisch werdender Niederschlag, wenn Magnesiumsalze in dem Wasser vorhanden sind; die Stärke der Trübung oder Fällung lässt den relativen Betrag erkennen. Wiederholt man die Prüfung auf Kalk und Magnesia mit dem gekochten und filtrirten Wasser, so zeigt sich, ob viel oder wenig von dem Kalke und der Magnesia als Kohlensäuresalze oder als andere Salze vorhanden sind.

Ist in dem gekochten Wasser reichlich Schwefelsäure und zugleich reichlich Kalk gefunden, so enthält das Wasser viel Gyps; ist reichlich Schwefelsäure und wenig Kalk nachgewiesen, so muss ein Theil der Schwefelsäure an Magnesia oder Natron gebunden sein. Werden dagegen wenig Schwefelsäure, reichlich Kalk oder Magnesia gefunden, so kommen Chlorcalcium und Chlormagnesium in dem Wasser vor; das Wasser wird dann starke Reaction auf Chloride geben. Gypsreiches Wasser wird beim Vermischen mit etwa dem gleichen Volumen 90procentigen Spiritus trübe; der Gyps scheidet sich nämlich dadurch aus. Wer durch Uebung gelernt hat, von der Stärke der Reactionen auf den Gehalt zu schliessen, aber auch nur der, ist im Stande, sehr bald über die Beschaffenheit eines Wassers genügende Auskunft zu geben. Ungeübte täuschen sich leicht über den Gehalt, $^1/_{10}$ Procent Kochsalz, also 1 Promille Kochsalz im Wasser, wird z. B. schon durch einen sehr starken Niederschlag angezeigt, den Silberlösung hervorbringt.

Sehr wichtig ist die Prüfung auf organische Substanzen, Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure, indem von deren Abwesenheit hauptsächlich die Güte eines Trinkwassers abhängt. Zur Erkennung der organischen Substanzen verdampft man etwa 200 cbcm Wasser, am besten im Wasserbade in einer Platinschale, und erhitzt den trocknen Rückstand zum gelinden Glühen. Färbt derselbe sich dabei bräunlich bis schwarz, so sind organische Substanzen, im letzteren Falle sogar grössere Mengen vorhanden. Tritt dabei der Geruch nach verbrennenden Haaren auf, so sind sie auch stickstoffhaltig. Auch an der Farbe des Wassers kann man schon erkennen, ob es grössere Mengen von organischen Substanzen enthält; es ist dann in dickeren Schichten nicht farblos, sondern gelblich. Gibt man zu demselben, nachdem es mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und gelinde erwärmt ist, tropfenweise eine sehr verdünnte rothe Lösung von übermangansaurem Kalium, so wird es dadurch nicht sogleich röthlich gefärbt, sondern es verschwindet die rothe Farbe der Lösung, in Folge der Zersetzung der Uebermangansäure durch die organischen Substanzen (siehe unten).

Zur Prüfung auf Ammoniak versetzt man 100 bis 150 cbcm Wasser in einer reinen und verschliessbaren Flasche mit etwa $^1/_2$ cbcm Natronlauge und 1 cbcm Natriumcarbonatlösung. Man lässt den entstandenen

Niederschlag sich absetzen, decantirt die klare Flüssigkeit in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem sie mindestens eine 15 cm hohe Schicht bilden muss, und fügt 1 cbcm Nessler'sches Reagens [1]) hinzu. Sieht man nun von oben schräg durch die Flüssigkeitsschicht auf ein untergelegtes Stück weisses Papier, so ist bei Gegenwart von Ammoniak die Farbe gelbroth bis roth. Ist viel Ammoniak vorhanden, so entsteht ein rother Niederschlag. Ein brauchbares Trinkwasser darf nur eine schwache Färbung zeigen.

Salpetrige Säure weist man in der Weise nach, dass man 100 cbcm Wasser mit einigen Tropfen concentrirter, reiner Schwefelsäure versetzt und dann etwas Jodkalium-Stärkelösung oder besser Jodzink-Stärkelösung [2]) hinzufügt. Bläut sich dadurch die Flüssigkeit, so war salpetrige Säure vorhanden. Diese bewirkt bei dem Jodzink Jodausscheidung und das freie Jod gibt mit der Stärkelösung die blaue Färbung (vgl. S. 204). Salpetersäure ist qualitativ nur nachzuweisen, wenn keine salpetrige Säure vorhanden war. In diesem Fall versetzt man 100 cbcm des zu untersuchenden Wassers mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, bringt ein Stückchen Zink in die saure Flüssigkeit und fügt Jodzink-Stärkelösung hinzu. Entsteht dadurch sofort oder nach einigen Minuten eine Bläuung, so ist Salpetersäure nachgewiesen. Durch den aus Zink und Schwefelsäure sich entwickelnden Wasserstoff (nascirender Wasserstoff, S. 128) wird nämlich die Salpetersäure zu salpetriger Säure reducirt und diese bewirkt wie vorher die Reaction.

Da die quantitative Untersuchung des Wassers, namentlich Trinkwassers, in neuerer Zeit von grosser Bedeutung geworden ist und zahlreiche Wasseruntersuchungen ausgeführt werden, so geben wir im Folgenden eine Uebersicht über die sichersten und am schnellsten auszuführenden Methoden [3]).

Zur Bestimmung des festen Rückstandes verdampft man 300 bis 500 cbcm oder Gramm in einer Platin-, Silber- oder Porcellanschale, welche man vorher rein und trocken gewogen hat. Die in einem Kolben mit Marke oder Maasscylinder befindliche Wassermenge bringt man nach und nach in die Abdampfschale. Um zu verhüten, dass Staub in das verdampfende Wasser fällt, befestigt man über der Schale vermittelst des Stativs einen umgekehrten Trichter, dessen grösster Durchmesser den der Schale etwas übertrifft und dessen Rand sich circa 3 cm über dem oberen der Schale befindet. Den letzten Rest des Wassers verjagt man am besten auf dem Wasserbade, oder entfernt die Schale etwas mehr von der Flamme.

[1]) Nessler'sches Reagens ist eine Lösung von Quecksilberjodid, HgJ_2, in Jodkalium, die durch Kalilauge alkalisch gemacht ist. Durch Ammoniak oder Ammoniaksalze entsteht darin ein rother Niederschlag von der Zusammensetzung $NH_2HgJ + HgO = NHg\text{-}Hg\text{-}J + H_2O$. Das Reagens ist äusserst empfindlich. Seine Bereitung ist unten bei der quantitativen Bestimmung des Ammoniaks angegeben.

[2]) Die Bereitung dieser Lösung ist bei dem quantitativen Nachweis der salpetrigen Säure angegeben worden.

[3]) Ausführlich sind die bewährtesten Methoden zur Wasseranalyse in dem sehr zu empfehlenden kleinen Buche „Anleitung zur Untersuchung von Wasser, welches zu gewerblichen und häuslichen Zwecken oder als Trinkwasser benutzt werden soll" von W. Kubel, 2. Aufl. von F. Tiemann neu bearbeitet, Friedr. Vieweg und Sohn 1874, angegeben. Die im Folgenden beschriebenen Methoden sind diesem Buche entnommen.

Der bleibende Rückstand wird schliesslich bei 150° bis 180° getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Bestehen die mineralischen Bestandtheile vorwiegend aus Erdalkalicarbonaten neben nur geringen Mengen von Nitraten, Sulfaten und Chloriden, so kann man durch Glühen des Rückstandes in der Platin- oder Silberschale annähernd die Menge der organischen Substanzen bestimmen. Das Glühen wird so lange fortgesetzt, bis der durch Verkohlung der organischen Substanz anfangs bräunlich bis schwarz werdende Rückstand wieder eine weisse Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten befeuchtet man den Inhalt mit Ammoniumcarbonat, um den durch Glühen aus dem Calciumcarbonat entstandenen Aetzkalk in erstere Verbindung zurück zu verwandeln, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt von Neuem auf 180° und wägt. Die Differenz gibt unter den oben angegebenen Umständen ungefähr die Menge der organischen Substanzen.

Der Rückstand wird mit Wasser übergossen, mit Salzsäure angesäuert und dann wieder bis zur Trockne verdampft. Erwärmt man nun mit Salzsäure und zieht mit viel Wasser aus, um alles Calciumsulfat in Lösung zu bringen, so hinterbleibt die vorhandene Kieselsäure, die nach dem Glühen als solche gewogen wird. Durch Zusatz von Ammoniak wird etwa vorhandenes Eisen- und Aluminiumoxyd (Thonerde) gefällt und im Filtrat hiervon der Kalk durch oxalsaures Ammonium als oxalsaures Calcium niedergeschlagen. Das Filtrat wird eingedampft, die Ammoniaksalze durch Erhitzen verjagt und die Magnesia durch Barythydrat oder kohlensaures Ammonium (siehe bei Magnesium) von den Alkalien getrennt. Chlor und Schwefelsäure bestimmt man in besonderen Portionen (0·2 bis 1 Liter) des Wassers nach bei diesen Substanzen beschriebenen Methoden.

Clark hat zuerst empfohlen, den Betrag der Härte eines Wassers durch die Menge einer Seifenlösung von bestimmtem Gehalte zu ermitteln, welche das Wasser zu zersetzen vermag. — Gibt man zu einem harten Wasser, das ist zu einem Wasser, welches seifezersetzende Bestandtheile, nämlich Calcium- oder Magnesiumsalze, enthält, nach und nach Seifenlösung, und schüttelt man, so entsteht nicht eher ein bleibender Schaum, als bis alle diese Salze zersetzt sind. Je härter also das Wasser ist, desto mehr Seifenlösung muss ihm zugegeben werden, um die leicht erkennbare Erscheinung hervorzurufen. Faisst und Knauss untersuchten, auf Fehling's Veranlassung, unter welchen Umständen das Verfahren zu sicheren Resultaten führt. Es hat sich zunächst gezeigt, dass für Wasser über eine gewisse Härte, nämlich für Wasser, welches mehr als 12 Theile Kalk oder eine äquivalente Menge von Magnesia in 100 000 Theilen enthält (12 mg Kalk in 100 g, 120 mg Kalk im Liter), das Verfahren nicht unmittelbar anwendbar ist, weil sich dann schon vor der vollständigen Abscheidung der Erdalkalien ein häutiger Schaum bildet. Wasser von grösserem als dem angegebenen Kalkgehalte müssen also vor der Prüfung mindestens bis zu diesem Kalkgehalte mit destillirtem Wasser verdünnt werden. Es hat sich aber auch ferner gezeigt, dass selbst bei Wasser unter diesem Kalkgehalte die Menge der zur Bildung von bleibendem Schaume erforderlichen Seifenlösung nicht proportional ist dem Kalkgehalte, sondern dass kalkreicheres Wasser eine geringere Menge der Lösung für dieselbe Menge von Kalk erfordert als kalkärmeres. Es

mussten deshalb die Mengen der Seifenlösung für den verschiedenen Kalkgehalt des Wassers durch directe Versuche ermittelt werden.

Man nennt die Anzahl der Milligrammen Kalk in 100 cbcm Wasser die Grade der Härte des Wassers. 1 Grad Härte ist also 1 Theil Kalk oder die entsprechende Menge Magnesia in 100 000 Theilen Wasser. Die Grade der Härte verzehnfacht, sind der Gehalt an Milligrammen Kalk, oder der entsprechenden Menge Magnesia, im Liter Wasser. Die Härte, die ungekochtes Wasser zeigt, bezeichnet man als seine Gesammthärte, die Härte des durch Kochen von kohlensauren Erden befreiten, durch Zusatz von destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volum gebrachten Wassers als die bleibende oder permanente Härte. Der Unterschied zwischen beiden ist die verschwindende oder temporäre Härte.

Zur Bereitung der Seifenlösung dient am besten eine aus Bleipflaster dargestellte Kaliseife. 150 Thle. Bleipflaster werden auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 Thln. Kaliumcarbonat verrieben, bis eine völlig gleichförmige Masse entstanden ist. Man zieht dieselbe mit starkem Alkohol aus, lässt absetzen, filtrirt die Flüssigkeit, falls sie nicht vollständig klar ist, destillirt von dem Filtrat den Alkohol ab und trocknet die zurückbleibende Seife im Wasserbade. Von dieser Seife werden 20 Thle. in 1000 Thln. verdünnten Alkohols von 56° Tr. gelöst.

Um die Seifenlösung zu titriren, stellt man sich eine Baryumnitrat- oder Baryumchloridlösung von bestimmtem Gehalt dar. Die Baryumsalze verhalten sich wie die Calciumsalze gegen die Seifenlösung, lassen sich aber, da sie nicht hygroscopisch sind bei weitem genauer abwiegen als die Calciumsalze. 0·559 g bei 100° getrocknetes reines Baryumnitrat, ($Ba[NO_3]_2$), oder 0·523 g reines trocknes Baryumchlorid, ($BaCl_2 + 2\,H_2O$), werden in Wasser gelöst und die Lösung genau bis zum Liter aufgefüllt. Es enthalten dann 100 cbcm dieser Lösungen die 12 mg Kalk oder 12 deutschen Härtegraden äquivalente Menge Baryum. Man bringt nun 100 cbcm dieser Baryumchlorid- oder Baryumnitratlösung in ein mit eingeschliffenem Stöpsel versehenes Glas von 200 cbcm Inhalt, an welchem eine Marke befindlich ist, bis wohin dasselbe 100 cbcm fasst, und lässt aus einer Bürette so lange von der obigen Seifenlösung zufliessen, bis nach tüchtigem Schütteln ein dichter, etwa $^1/_2$ cm hoher Schaum wenigstens 5 Minuten lang stehen bleibt. Nach den verbrauchten Cubikcentimetern der Seifenlösung wird diese nun so gestellt, dass 45 cbcm derselben in den 100 cbcm Baryumsalzlösung die charakteristische Schaumbildung veranlassen. Die obige Seifenlösung ist so concentrirt, dass man weniger als 45 cbcm Seifenlösung gebrauchen wird. Wären z. B. 40 cbcm der Seifenlösung verbraucht, so müssten je 4 Vol. derselben bis zu 4·5 Vol. verdünnt werden. Es versteht sich von selbst, dass nach dem Stellen der Seifenlösung durch einen Versuch angefragt wird, ob wirklich 45 cbcm derselben in 100 cbcm der Baryumsalzlösung den bleibenden Schaum eben entstehen lassen.

Ob ein Wasser im unverdünnten Zustande für die Prüfung zu hart ist, gibt eine einfache Probe zu erkennen. Man versetzt 20 cbcm Wasser in einem Reagirglase mit etwa 6 cbcm Seifenlösung und beobachtet nach dem Umschütteln die dadurch hervorgerufene Fällung. Opalisirt die Flüssigkeit nur, so braucht das Wasser nicht verdünnt zu werden, ist dagegen ein starker Niederschlag entstanden oder befindet sich auf der

Oberfläche der Flüssigkeit eine schaumige Haut (Anwesenheit von Magnesiumverbindungen), so ist eine bedeutende Verdünnung nothwendig.

Von wenig hartem Wasser bringt man 100 cbcm in die oben erwähnte Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, von hartem, zunächst nur 10 cbcm und verdünnt in dem Stöpselglase bis auf 100 cbcm, d. h. bis zur Marke mit destilirtem Wasser. Die Prüfung wird nun so ausgeführt, wie es vorhin für die Baryumsalzlösung angegeben ist. Man lässt von der Seifenlösung aus der Bürette in das Wasser nach und nach so viel einfliessen, nach jedesmaligem Einfliessen schüttelnd, bis der entstandene Schaum wenigstens 5 Minuten sich erhält. Zuerst kann man die Seifenlösung ziemlich reichlich zufliessen lassen, später nur etwa 0·5 bis 1 cbcm, zuletzt tropfenweise. Das Schütteln muss immer auf dieselbe Weise geschehen; am besten fasst man den Stöpsel und Hals des Glases mit der rechten, den Boden mit der linken Hand und schüttelt von oben nach unten. Zweckmässig stellt man immer noch einen zweiten, einen Controlversuch, an. Man verwendet dazu dieselbe Menge von Wasser, oder wenn zu dem verdünnten Wasser (10 : 100) nur wenig Seifenlösung verbraucht worden war, entsprechend mehr, 25 oder 50 cbcm, so dass die jetzt im Voraus annähernd zu berechnende Menge Seifenlösung 45 cbcm nie übersteigt. Man kann nun zuerst ziemlich schnell die Seifenlösung zufliessen lassen, nach Zusatz von 5 bis 6 cbcm immer kräftig schüttelnd, und braucht erst ganz zuletzt die Lösung tropfenweise zufliessen zu lassen.

Mit Hülfe der folgenden von Faisst und Knauss nach directen Versuchen entworfenen Tabelle kann man aus der verbrauchten Anzahl von Cubikcentimetern Seifenlösung leicht den entsprechenden Härtegrad ersehen. Hat man nur 10 oder 25 cbcm Wasser (zu 100 cbcm verdünnt) angewandt, so ist der gefundene Härtegrad noch mit den Verdünnungscoëfficienten 10 resp. 4 zu multipliciren.

Seifenlösung in cbcm	Härtegrad	Differenz für 1 cbcm
3.4	0·5	0·25
5·4	1·0	
7·4	1·5	
9·4	2·0	
11·3	2·5	0·26
13·2	3·0	
15·1	3·5	
17·0	4·0	
18·9	4·5	
20·8	5·0	
22·6	5·5	0·277
24·4	6·0	
26·2	6·5	
28·0	7·0	
29·8	7·5	
31·6	8·0	

Seifenlösung in cbcm	Härtegrad	Differenz für 1 cbcm
33·3	8·5	0·294
35·0	9·0	
36·7	9·5	
38·4	10·0	
40·1	10·5	
41·8	11·0	
43·4	11·5	0·31
45·0	12·0	

Findet sich die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter nicht direct in der Tabelle, so kann man mit Hülfe der dritten Columne den Härtegrad leicht berechnen. Diese gibt an, wie viel Bruchtheile eines Härtegrades einem Cubikcentimeter Seifenlösung entsprechen. Man sucht die der gefundenen zunächst stehende Zahl in der Tabelle, notirt den entsprechenden Härtegrad, multiplicirt die Differenz der gefundenen und der in der Tabelle enthaltenen Zahl mit dem in der dritten Columne angegebenen Bruch und subtrahirt oder addirt das so erhaltene Product von oder zu dem zuerst notirten Härtegrade, je nachdem die gefundene Zahl von einer Tabellenzahl oder eine Tabellenzahl von der gefundenen abgezogen war. Es wurden z. B. 20 cbcm Wasser mit destillirtem Wasser zu 100 cbcm verdünnt und 36·2 cbcm Seifenlösung verbraucht. 36·2 findet sich nicht direct in der Tabelle, der nächst kleineren Zahl 35·0 entsprechen 9·0 Härtegrade. Man hat also der letzteren Zahl noch

$$(36{\cdot}2 - 35{\cdot}0) \times 0{\cdot}294 = 1{\cdot}2 \times 0{\cdot}294 = 0{\cdot}35$$

hinzuzufügen. Nimmt man die nächst grössere Zahl 36·7, so muss man von dem entsprechenden Härtegrad 9·5

$$(36{\cdot}7 - 36{\cdot}2) \times 0{\cdot}294 = 0{\cdot}5 \times 0{\cdot}294 = 0{\cdot}15$$

abziehen, so dass die Härte in beiden Fällen 9·35 beträgt. Da aber nicht 100, sondern nur 20 cbcm angewandt sind, so muss diese Zahl noch mit 5 multiplicirt werden, die Gesammthärte ist also 46·75.

Zur Bestimmung der bleibenden Härte werden 300 oder 500 cbcm Wasser in einem geräumigen Kolben wenigstens eine halbe Stunde im Sieden erhalten, nach dem Erkalten in einer Maassflasche bis auf das ursprüngliche Volum mit destillirtem Wasser ergänzt, filtrirt und vom Filtrat 100 resp. 50 cbcm mit Seifenlösung titrirt.

Wie schon oben erwähnt und aus der Tabelle zu ersehen, ist die verbrauchte Seifenlösung nicht genau dem Härtegrade proportional, setzt man aber zu dem Wasser eine Lösung von kohlensaurem Natrium (Sodalösung) hinzu, so verschwindet die Unregelmässigkeit. Hierauf gründet sich die Methode von Wilson. Nach dieser titrirt man die Seifenlösung, so dass genau 36 cbcm 12 mg Kalk entsprechen [1]; 3 cbcm Seifenlösung

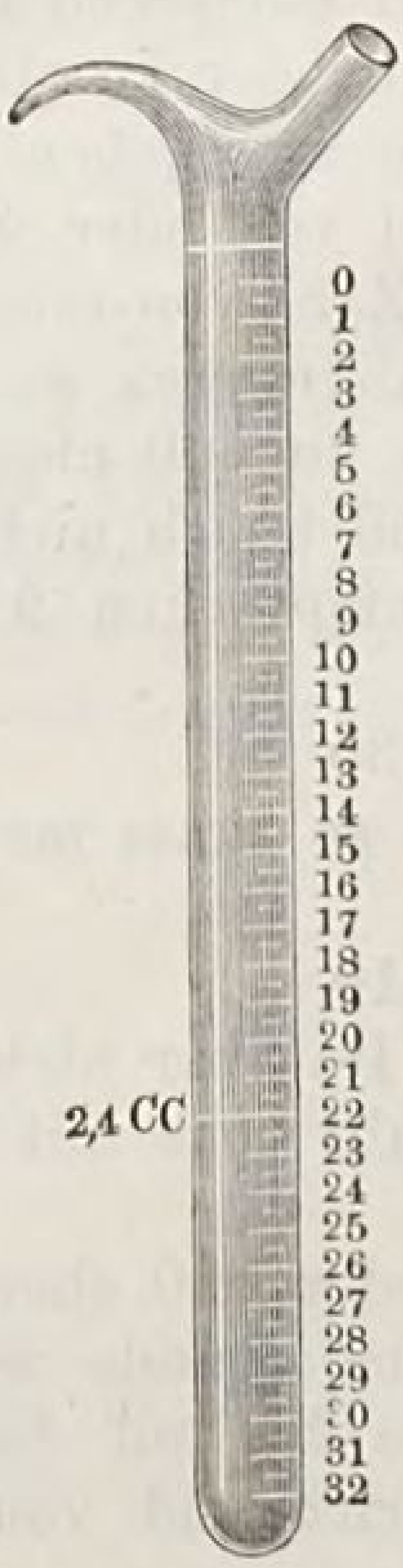
[1] Da Baryumcarbonat unlöslicher als Calciumcarbonat ist, kann man keine Baryumnitrat- oder Baryumchloridlösung zur Einstellung der Seifenlösung anwenden. Deshalb stellt man sich folgende Chlorcalciumlösung dar: 0·215 g reiner gepulverter Kalkspath werden in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung

entsprechen dann einem deutschen Härtegrad. Man verwendet, wie bei der Methode von Clark, 100 cbcm Wasser, oder wenn dies zu hart 10, 20 oder 50 cbcm, die auf 100 verdünnt werden, setzt 4 cbcm einer gesättigten Natriumcarbonatlösung hinzu und titrirt wie früher angegeben. Wären also z. B. 50 cbcm Wasser angewandt und 27·3 cbcm Seifenlösung verbraucht, so wäre die Härte $= \frac{27{\cdot}3 \times 2}{3} =$ 18·2 Härtegraden.

In England versteht man unter 1 Grad Härte 1 Theil kohlensaures Calcium in 70 000 Theilen Wasser (weil 1 Gallone = 70 000 Grains). Danach verhalten sich unsere Härtegrade zu den englischen, von Clark eingeführten, wie 5 : 4 (1 kohlensaures Calcium in 70 000 Wasser ist 1 Kalk in 125 000 Wasser). Die Grade nach Clark werden also durch Multiplication mit $^4/_5$ in unsere Grade verwandelt. Wasser von 10 Grad Härte, nach Clark, ist also Wasser von 8 Grad Härte, nach unseren Graden.

In Frankreich haben Boutron und Boudet die Prüfung des Wassers auf die Härte mit Seifenlösung ebenfalls eingeführt, ohne weder von Clarks, noch von Faisst's und Knauss' Arbeiten Notiz zu nehmen. Durch Anwendung einer concentrirteren Seifenlösung und eines Normalvolums von nur 40 cbcm werden die Unregelmässigkeiten in der Umsetzung vermieden und es ist deswegen keine Tabelle nöthig. Die Härtegrade nach diesem Verfahren beziehen sich auf Einheiten Calciumcarbonat in 1000 Thln. Wasser. Da $CaCO_3 = 100$, $CaO = 56$, so lassen sich die französischen Härtegrade einfach durch Multiplication mit 0·56 auf deutsche Härtegrade reduciren. Zur Aufnahme der Seifenlösung dient ein eigenes Instrument, eine enge Tropfbürette, welche Hydrotimeter genannt wird. Der Raum, welchen 2·4 cbcm darin einnehmen, ist in 23 gleiche Theile, sogenannte Grade, getheilt und diese Graduirung bis zu 32 nach unten fortgesetzt. Die Seifenlösung ist so titrirt, dass davon 23 Grade genügen, um 8·8 mg Calciumcarbonat oder eine äquivalente Menge eines anderen Erdalkalisalzes in 40 cbcm wässeriger Lösung zu zersetzen und den erforderlichen Schaum hervorzurufen. Ein Grad Seifenlösung ist für die Schaumbildung in 40 cbcm reinen destillirten Wassers nöthig. Dieser ist also immer in Abzug zu bringen. Der Bequemlichkeit halber ist deshalb der Nullpunkt der Bürette gleich um einen Grad nach unten verrückt, die Bürette natürlich aber immer bis zu der Marke über Null zu füllen. Man pipettirt zur Ausführung der Bestimmung 40 cbcm des zu prüfenden Wassers ab und lässt dieselben in ein

Fig. 126.



auf dem Wasserbade bis zur staubigen Trockne verdampft, der Rückstand in destillirtem Wasser aufgenommen und die Lösung bis zum Liter verdünnt. 100 cbcm derselben enthalten so viel neutrales Chlorcalcium als 12 Thln. Kalk entspricht. Zur Darstellung der Seifenlösung werden 20 Thle. der obigen Kaliseife in 1000 Thln. verdünntem Alkohol von 56⁰ Tr. gelöst und dieselbe genau auf 100 cbcm der Chlorcalciumlösung eingestellt, in derselben Weise, wie dies im Text bei der Titrirung des Wassers beschrieben.

Stöpselglas von etwa 60 bis 80 cbcm einfliessen, das bis zu 40 cbcm mit einer Marke versehen ist. Bei Wasser, dessen Härte 30 französische = 16·8 deutsche Härtegrade übersteigt, verwendet man nur 10 bis 20 cbcm und füllt bis zur Marke mit destillirtem Wasser. Wie schon gesagt entsprechen 22 Grade Seifenlösung (1 cbcm zur Bildung des Schaums abgerechnet) 8·8 mg Calciumcarbonat. Enthalten aber 40 cbcm Wasser 8·8 mg dieses Salzes, so enthalten 100 cbcm davon 8·8 × 2·5, d. h. 22 mg; 22 Grade Seifenlösung zeigen also 22 mg Calciumcarbonat in 100 cbcm Wasser an, oder 1 Grad Seifenlösung zeigt 1 Thl. Calciumcarbonat in 100 000 Thln. Wasser oder 1 französischen Härtegrad an. Statt des abgebildeten Hydrotimeters kann man sich auch enger bis zu 0·05 oder 0·02 getheilter Büretten bedienen. $^1/_{10}$ cbcm (genau 0·1043) entspricht dann einem französischen Härtegrad, natürlich muss man immer 0·1 cbcm für Schaumbildung abziehen. Zur Titrestellung der Seifenlösung löst man einerseits 0·574 g reines bei 100^0 getrocknetes Baryumnitrat in destillirtem Wasser und füllt genau bis zu 1 Liter auf, andererseits löst man 10 Thle. der oben angeführten Kaliseife in 260 Thln. Alkohol von 56^0 Tr. und filtrirt heiss. Man bringt dann diese Seifenlösung in das Hydrotimeter und sieht zu, wie viel derselben zu 40 cbcm der Baryumsalzlösung hinzugefügt werden müssen, damit Schaumbildung eintritt. Werden hierzu weniger als 22 Grad verbraucht, so ist die Seifenlösung entsprechend zu verdünnen. Zur Bestimmung der bleibenden Härte kocht man das Wasser in einem weithalsigen Kölbchen, das bis zu einer Marke am Halse 125 cbcm fasst und verfährt, wie bei dem Clark'schen Verfahren angegeben ist.

Von den beschriebenen drei Methoden von Clark, Wilson und Boutron und Boudet geben die letzteren beiden meist etwas zu hohe Zahlen. Die Clark'sche Methode ist wenn auch nicht die einfachste doch die genaueste.

Bei welchen Graden der Härte ein Wasser mässig hart, hart oder sehr hart genannt wird, hängt von der Beschaffenheit der Wasser in einer Gegend ab. Wasser, welche man in einer Gegend als Trinkwasser weich nennt, werden in anderer Gegend schon hart gefunden, nämlich da, wo man an kalkarmes Trinkwasser gewöhnt ist. In Braunschweig gelten Wasser bis zu etwa 10 Grad Härte noch als weiches Wasser, Wasser bis zu 20 Grad Härte für mässig hart, Wasser von über 20 Grad Härte für harte und sehr harte Wasser. (Vgl. S. 234.)

Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht wie bei der qualitativen Prüfung mittelst Nessler'schem Reagens. Dieses wird zu dem zu untersuchenden Wasser hinzugesetzt und die entstehende Färbung mit der verglichen, welche in einer Ammoniaksalzlösung von bestimmtem Gehalt entsteht. Diese Methode wurde zuerst von Miller[1]), später von Chapman[2]) angewandt und dann von Frankland und Armstrong[3]) und von Trommsdorf[4]) wesentlich verbessert. Wir wollen hier die Methode von Frankland und Armstrong, da sie die einfachste und bequemste kurz angegeben. Was zunächst die Darstellung des Nessler'schen Reagens betrifft, so löst man 50 g Jodkalium in etwa 50 cbcm destillirten Wassers und setzt so viel einer concentrirten heissen Queck-

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1865, 459. — [2]) Daselbst 1868, 478. — [3]) Chem. Soc. J. [2] 6, 77. — [4]) Zeitschr. analyt. Chem. 1870, 157.

silberchloridlösung hinzu, dass der dadurch gebildete rothe Niederschlag aufhört sich zu lösen (20 bis 25 g $Hg\,Cl_2$). Die filtrirte Flüssigkeit wird mit einer Lösung von 150 g Kaliumhydrat in 300 cbcm Wasser versetzt, auf 1 Liter verdünnt und dann noch eine kleine Menge, etwa 5 cbcm der Quecksilberchoridlösung hinzugefügt. Darauf lässt man absetzen und decantirt.

Bringt man von diesem Reagens zu dem zu untersuchenden Wasser hinzu, so entsteht immer wegen der in dem Wasser enthaltenen Erdalkalimetalle ein Niederschlag, welcher die colorimetrische Bestimmung unmöglich macht. Es ist desshalb nöthig, diese Salze durch Zusatz von Natriumcarbonat und Natronhydrat zu fällen. Man verfährt dazu folgendermassen: 300 cbcm des zu prüfenden Wassers werden in einem hohen, engen, mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder mit 2 cbcm Natriumcarbonatlösung (Sodalösung) und 1 cbcm Natronhydratlösung (Aetznatronlösung) versetzt, mit aufgesetztem Stöpsel geschüttelt und das Ganze bei Seite gestellt, damit ein etwa gebildeter Niederschlag sich absetze. Nach einiger Zeit ist der erst voluminöse Niederschlag krystallinisch geworden und hat sich vollständig abgesetzt, so dass man die Flüssigkeit klar decantiren kann. Eine Filtration ist wenn möglich zu umgehen, da Filtrirpapier Ammoniaksalze enthalten kann. Jedenfalls sind nur vollständig ausgewaschene Filter anwendbar. 100 cbcm des so vorbereiteten Wassers werden darauf in einem hohen engen Cylinder, von farblosem Glase mit 1 cbcm Nessler'schem Reagens versetzt und die dadurch erzeugte Reaction beobachtet. Erscheint die Flüssigkeit roth oder dunkelrothgelb gefärbt, so ist ein weiterer Theil des oben präparirten Wassers mit ammoniakfreiem destillirten Wasser so weit zu verdünnen, dass 1 cbcm des Nessler'schen Reagens in 100 cbcm des verdünnten Wassers eine nur hellgelbe bis mittelgelbe Färbung hervorruft. Im andern Fall operirt man mit der obigen Probe weiter. Schon vorher hat man in vier farblosen Glascylindern von genau derselben Weite, damit die Flüssigkeitsschichten gleich hoch werden, je 100 cbcm ammoniakfreies, destillirtes Wasser mit 0·2 bis 2 cbcm einer Salmiaklösung, von welcher jeder Cubikcentimeter 0·05 mg Ammoniak enthält [1]), vermischt und darauf 1 cbcm des Nessler'schen Reagens hinzugefügt. Es wird dann mit den so gefärbten Flüssigkeiten die in dem zu untersuchenden Wasser erhaltene Färbung verglichen, indem man den mit letzterem Wasser gefüllten Cylinder neben einen der Vergleichscylinder stellt und von oben durch die hohen Flüssigkeitssäulen auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sieht. Durch einige Mal wiederholte Versuche, bei denen man stets 100 cbcm ammoniakfreies destillirtes Wasser, je nach dem Ausfall des ersten Versuches, der nur zur Feststellung der engeren Grenzen dient, mit verschiedenen Mengen Salmiaklösung von bestimmtem Gehalt und mit 1 cbcm Nessler'schem Reagens vermischt, gelingt es, in einer der Vergleichsflüssigkeiten genau denselben Farbenton, wie in der Wasserprobe herzustellen; der Ammoniakgehalt beider ist in diesem Falle derselbe. Zu einer Ammoniaklösung, welche schon Nessler'sches Reagens enthält, darf man nachträglich nicht

[1]) Man löst 3·147 g reines, vorher gepulvertes und getrocknetes Chlorammonium zu 1 Liter Wasser, pipettirt 50 cbcm und verdünnt zu 1 Liter. 1 cbcm enthält dann 0·05 mg NH_3.

neue Mengen von Salmiaklösung hinzufügen, da sonst eine Trübung entsteht.

Ausser dieser, von Frankland und Armstrong angegebenen Methode sind noch die von Fleck und von Miller sehr brauchbar. Fleck scheidet den vermitttelst des Nessler'schen Reagens durch das Ammoniak bewirkten Niederschlag $Hg^{J}_{NH_2} + HgO$ ab, indem er in der zu untersuchenden Flüssigkeit einen zweiten Niederschlag (durch Zusatz von Magnesiumsulfat) erzeugt und bestimmt dann das Quecksilber in dem Niederschlag. Miller isolirt das Ammoniak durch Destillation und bestimmt es im Destillat.

Von grosser Wichtigkeit ist die Bestimmung der organischen Substanzen, welche in einem Wasser enthalten sind. Nach der allgemeinen Annahme sind es eben gerade die in Zersetzung begriffenen stickstoffhaltigen organischen Substanzen, welche einen gesundheitsschädlichen Einfluss ausüben oder doch das Fortkommen inficirender Organismen im Wasser ermöglichen oder befördern. Die Bestimmung derselben wird gewöhnlich mit Kaliumpermanganat ausgeführt, durch welches die organischen Substanzen oxydirt werden. Je mehr Chamäleonlösung man zu dem Wasser hinzusetzen muss, bis eine bleibende rothe Färbung sich zeigt, desto reicher ist es an organischen Substanzen. Man gibt daher niemals die Menge der organischen Substanz, sondern die zur Oxydation des Wassers nöthige Menge von Kaliumpermanganat oder die dieser entsprechende Menge von Sauerstoff an. Zur Ausführung der Bestimmung verfährt man folgendermaassen (Methode von Schulze): Man misst 100 cbcm des zu untersuchenden Wassers mit einer Pipette oder besser, um jedes Einfliessen von Speichel zu verhüten, mit einer Maassflasche ab, lässt dieselben in einen ungefähr 300 cbcm fassenden, wohlgereinigten Kolben fliessen und setzt $^1/_2$ cbcm Natronlauge (Lösung von Natronhydrat aus Natrium 1 : 2) und 10 cbcm, bei stark verunreinigten Wassern 15 cbcm, verdünnter mit $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung titrirter Chamäleonlösung hinzu. Man erhitzt das Ganze etwa 10 Minuten lang zum Kochen, lässt auf 50^0 bis 60^0 erkalten und fügt 5 cbcm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. auf 3 Vol.) und 10 cbcm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung hinzu. Den Zusatz der Chamäleonlösung bei Beginn des Versuchs regulirt man so, dass die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure noch deutlich roth gefärbt erscheint. Die Färbung wird durch die hinzugesetzte Oxalsäure nach kurzer Zeit zerstört; Umschütteln und gelindes Erwärmen beschleunigt die Entfärbung. Erst wenn die Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist, lässt man neue Mengen der Chamäleonlösung zufliessen und fährt damit fort, bis ein Tropfen dieser Lösung eine mindestens 5 Minuten nicht mehr verschwindende schwache Röthung der Flüssigkeit hervorruft. Zur Berechnung zieht man von der Gesammtmenge der bei dem Versuche verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung die zur Oxydation von 10 cbcm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung erforderlichen Cubikcentimeter Chamäleonlösung ab und multiplicirt die Differenz in Cubikcentimetern mit $\frac{3{\cdot}16}{n}$, wenn man Theile Kaliumpermanganat, mit $\frac{0{\cdot}8}{n}$, wenn man die Theile

Sauerstoff erfahren will, welche zur Oxydation der in 100000 Thln. Wasser vorkommenden organischen Substanzen nothwendig sind. *n* bezeichnet hierbei die Anzahl Cubikcentimeter Chamäleonlösung, welche 10 cbcm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung entsprechen. Wären z. B. 15 cbcm Chamäleonlösung zuerst verwandt und zuletzt noch weitere 5 cbcm verbraucht und entsprechen 9·9 cbcm Chamäleonlösung 10 cbcm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung, so würden von der Chamäleonlösung $15 + 5 - 9{\cdot}9 = 10{\cdot}1$ cbcm zur Oxydation der organischen Substanz verbraucht worden sein, oder $\frac{10{\cdot}1 \times 3{\cdot}16}{9{\cdot}9}$ Gewthle. Kaliumpermanganat.

Nach der Methode von Kubel kocht man 100 cbcm des zu prüfenden Wassers anstatt mit Natronhydrat mit 5 cbcm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. : 3 Vol.), nachdem vorher auf $^1/_{100}$ normale Oxalsäure gestellte Chamäleonlösung zugesetzt war. Die Ausführung und Berechnung ist wie bei der Methode von Schulze.

Enthält das Wasser noch salpetrige Säure, so hat man für jeden gefundenen Theil derselben 1·66 Thle. Kaliumpermanganat von den Resultaten der beschriebenen beiden Methoden in Abzug zu bringen. Hervorzuheben ist noch, dass die angegebenen Methoden nur unter genauer Einhaltung der dabei vorgeschriebenen Bedingungen brauchbare Resultate geben.

Zur Bestimmung der leicht zersetzbaren, organischen Substanzen wendet Fleck[1]) eine alkalische Silberlösung an. Nur die leicht gährungs- und fäulnissfähigen organischen Substanzen bewirken in dieser eine Ausscheidung von metallischem Silber, während andere beständigere organische Verbindungen ohne Einwirkung darauf sind.

Die Menge der stickstoffhaltigen organischen Stoffe bestimmen Wanklyn, Chapman und Smith[2]) aus der des Ammoniaks, welches durch Einwirkung einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat auf diese Stoffe entsteht (*albuminoid* Ammoniak). Die Methode ist aber von keinem grossen Werth, da bei vielen stickstoffhaltigen Substanzen nur ein geringer Theil des Stickstoffs durch die Einwirkung der genannten Lösung in Ammoniak übergeht. Frankland und Armstrong[3]) endlich verdampfen ein abgemessenes Volum des Wassers unter Zusatz von schwefliger Säure, glühen den Rückstand in einer luftleeren Verbrennungsröhre mit Bleichromat und Kupferoxyd und bestimmen die Menge der durch Oxydation der vorhandenen organischen Substanzen erzeugten Gase (Kohlensäure, Stickstoff und Stickoxyd) nach Methoden der Gasanalyse.

Die Salpetersäure kann entweder durch Ueberführung in Stickoxyd oder durch ihre entfärbende Wirkung auf Indigo quantitativ bestimmt werden. Auf ersterem Princip beruhen die Methoden von Schulze und Reichardt. Nach beiden wird das zu untersuchende Wasser eingedampft und dann die vorhandenen Nitrate durch Eisenchlorür und Salzsäure in Stickoxyd übergeführt:

$$2\,NaNO_3 + 6\,FeCl_2 + 8\,HCl = 2\,NO + 6\,FeCl_3 + 2\,NaCl + 4\,H_2O.$$

Bei der Methode von Schulze wird das Stickoxyd direct seinem Volum nach bestimmt, nach der Methode von Reichardt durch Sauer-

[1]) J. pr. Chem. [2] 4, 364. — [2]) Chem. Soc. Journ. [2] 5, 591. — [3]) Zeitschr. analyt. Chem. 1869, 488.

stoff und Wasser wieder in Salpetersäure übergeführt und deren Menge durch Titration festgestellt. Beide Methoden sind sehr genau, auch dann, wenn viel fremde Substanzen, namentlich organische, vorhanden sind. Sie erfordern jedoch eigene Apparate und ziemlich viel Uebung. Einfacher ist die Bestimmung der Salpetersäure durch Titration mit sehr verdünnter Indigolösung. Die Methode ist zuerst von Marx angegeben und später von Trommsdorf wesentlich verbessert. Man verfährt danach folgendermaassen:

25 cbcm des zu prüfenden Wassers werden mit 50 cbcm reiner, concentrirter Schwefelsäure versetzt, wobei sich das Gemisch so stark erwärmt, dass jedes weitere Erhitzen überflüssig ist, und dann ohne Verzug soviel einer verdünnten Indigolösung, deren Bereitung sogleich angegeben wird, hinzugefügt, dass die Flüssigkeit dadurch bläulich grün gefärbt erscheint. Bei einem zweiten, sonst genau ebenso angestellten Versuche fügt man die auf diese Weise ermittelte ungefähre Menge der zu verbrauchenden Indigolösung auf einmal hinzu und titrirt wieder bis zur Grünfärbung. Man verbraucht zum zweiten Mal meist etwas mehr Indigolösung und verbessert dadurch einen Fehler, welcher bei dem Vorversuch durch zu langsames Manipuliren entstanden sein kann. Enthält ein Wasser in 25 cbcm mehr als 3 oder höchstens 4 mg Salpetersäure, so muss es mit salpetersäurefreiem, destillirten Wasser entsprechend verdünnt werden, ehe man die endgültige Bestimmung darin ausführt.

Zur Bereitung der Indigolösung trägt man 1 Thl. fein zerriebenes, käufliches Indigotin unter stetem Umrühren langsam und in kleinen Portionen in 6 Theile rauchende Schwefelsäure ein, wobei sich die Säure tief blau färbt. Sollte dabei erhebliche Erwärmung eintreten, so muss man das Mischgefäss durch Einstellen in kaltes Wasser kühlen und die rauchende Schwefelsäure mit etwas concentrirter englischer verdünnen. Zuletzt giesst man die blaue Flüssigkeit nach kurzem Stehen in die 40fache Menge destillirten Wassers, wobei wiederum Erwärmung eintritt. Nach dem Erkalten verdünnt man noch so weit, dass die Flüssigkeit in 12 bis 15 mm dicken Schichten anfängt, durchsichtig zu werden. Anderseits bereitet man sich eine Lösung von Kaliumnitrat (Salpeter), von welcher 1 cbcm 1 mg wasserfreier Salpetersäure (N_2O_5) entspricht. Man erhält dieselbe, indem man 1·871 g reinen, trocknen Salpeter in 1 Liter destillirten Wassers löst. Von dieser Lösung vermischt man genau 1 cbcm mit 24 cbcm destillirten Wassers, versetzt das Gemisch mit 50 cbcm concentrirter Schwefelsäure und ermittelt in der vorhin angegebenen Weise, wieviel Cubikcentimeter Indigolösung erforderlich sind, um die grünlich blaue Färbung hervorzurufen. Nachdem man dann durch wiederholte Ausführung mit Gemischen von 2 cbcm Salpeterlösung und 23 cbcm, und von 3 cbcm Salpeterlösung und 22 cbcm Wasser, wobei die zweifache resp. dreifache Menge Indigolösung verbraucht werden muss, diese Zahl controlirt hat, verdünnt man so, dass 6 bis 8 cbcm der Indigolösung 1 mg Salpetersäure (N_2O_5) entsprechen.

Da man zur Titration 25 cbcm Wasser angewandt hat, so erhält man durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter Indigolösung mit 4 und Division durch die Anzahl Cubikcentimeter dieser Lösung, welche 1 mg N_2O_5 anzeigen, die in 100000 Thln. Wasser vorkommenden Theile Salpetersäure. Diese Methode wird durch gleichzeitig vorhandene orga-

nische Substanzen wesentlich beeinflusst, indem die Salpetersäure auch auf diese wirkt und somit zu wenig Indigolösung verbraucht wird. In diesem Falle oxydirt man die organischen Substanzen vorher mit Chamäleonlösung, wie dies vorhin angegeben, wendet also 100 cbcm des zu prüfenden Wassers an. Nach völligem Erkalten, was durch Einstellen in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, spült man alles in eine 150-cbcm-Maassflasche, füllt bis zur Marke, schüttelt um und verwendet 25 cbcm zur Titrirung mit Indigolösung. Zur Berechnung multiplicirt man mit 6 und dividirt durch die Anzahl Cubikcentimeter, welche 1 mg Salpetersäure anzeigen. Der Quotient gibt die Theile Salpetersäure an, welche in 100 000 Thln. Wasser enthalten sind.

Die Bestimmung der salpetrigen Säure, die fast immer ein Product der Verwesung organischer Substanzen ist, kann entweder vermittelst der Stärke der blauen Färbung, welche das Wasser nach dem Versetzen mit Zinkjodidstärkelösung und dem Ansäuern mit Schwefelsäure annimmt (Methode von Trommsdorf[1])) oder durch ihre reducirende Wirkung auf Kaliumpermanganat (Methode von Feldhausen-Kubel[2]) bestimmt werden. Nach der ersten Methode bringt man 100 cbcm des zu prüfenden Wassers in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem diese Flüssigkeitsmenge eine 18 bis 20 cm hohe Schicht einnimmt, und beobachtet die Blaufärbung, welche nach dem Versetzen des Wassers mit 3 cbcm Zinkjodidstärkelösung und 1 cbcm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) eintritt. Erscheint die Flüssigkeit sofort oder schon nach wenigen Minuten tief dunkel gefärbt, so ist das ursprüngliche Wasser mit reinem, destillirten Wasser soweit zu verdünnen, dass die Reaction erst nach Verlauf einiger Minuten eintritt. Die Verdünnung geschieht natürlich in einem bestimmten Verhältnisse, und die Resultate sind mit den Verdünnungscoëfficienten zu multipliciren. Möglichst gleichzeitig mit der Anstellung des genannten Versuches hat man in 2 bis 4 gleich engen Cylindern von ebenfalls farblosem Glase je 100 cbcm reines, destillirtes Wasser mit 1 bis 4 cbcm einer Nitritlösung, von welcher jeder Cubikcentimeter 0·01 mg salpetrige Säure (N_2O_3) enthält, vermischt und darauf Zinkjodidstärkelösung und verdünnte Schwefelsäure in denselben Verhältnissen hinzugefügt. Indem man die Färbungen der in diesen Cylindern befindlichen Flüssigkeiten mit der Färbung vergleicht, welche in dem zur Prüfung verwandten Wasser durch die genannten Substanzen hervorgerufen wurde, erfährt man zunächst die engeren Grenzen, innerhalb welcher der Gehalt des Wassers an salpetriger Säure liegt und durch einige Mal wiederholte Versuche mit wechselnden Mengen Nitritlösung gelangt man dazu, einen der Vergleichsflüssigkeit gleichen Farbenton zu erhalten. Die Beobachtungen werden so, wie dies bei der Ammoniakbestimmung angegegeben, ausgeführt.

Zur Darstellung der Kaliumnitritlösung von bestimmtem Gehalt werden 0·406 g trockenes, durch Fällung einer concentrirten Lösung von Kaliumnitrit durch Silbernitrat erhaltenes und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigtes Silbernitrit in heissem, destillirten Wasser gelöst und durch eine reine Kalium- oder Natriumchloridlösung zersetzt.

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 8, 358. — [2]) Das. 1, 426, u. Journ. prakt. Chem. 102, 229.

Nach dem Erkalten füllt man das Ganze, ohne vom Chlorsilber abzufiltriren, bis zum Liter mit reinem, destillirten Wasser auf, lässt absetzen, pipettirt 100 cbcm der klaren Flüssigkeit und verdünnt diese abermals zu 1 Liter. 1 cbcm dieser Lösung entspricht 0·01 mg salpetriger Säure.

Die Zinkjodidstärkelösung wird auf folgende Weise dargestellt: 4 g Stärkemehl werden in einem Porcellanmörser mit wenig Wasser angerieben und die so erhaltene milchige Flüssigkeit nach und nach in eine bis zum Sieden erhitzte Lösung von 20 g käuflichem, reinem Zinkchlorid in 100 cbcm destillirtem Wasser eingegossen. Nachdem man unter Ergänzung des verdampften Wassers so lange gekocht hat, bis die Stärke gelöst und die Flüssigkeit fast klar geworden ist, verdünnt man mit destillirtem Wasser, setzt 2 g käufliches, reines und trockenes Zinkjodid hinzu, füllt zu 1 Liter auf und filtrirt. Die Filtration geht nur sehr langsam von Statten, aber man erhält eine klare Flüssigkeit, welche, in einer verschlossenen Flasche im Dunkeln aufbewahrt, farblos bleibt. Verdünnt man sie mit dem fünfzigfachen Volum Wasser, so darf sie bei dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure sich nicht blau färben.

Nach der Methode von Feldhausen-Kubel werden 100 cbcm des zu prüfenden Wassers mit einem Ueberschusse von $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung versetzt, mit 5 cbcm verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der Ueberschuss der Chamäleonlösung mit Ammonium-Ferrosulfat zurücktitrirt und nochmals Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung hinzugefügt. Zieht man von der Gesammtmenge der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung die zur Oxydation des hinzugesetzten Ammonium-Ferrosulfats erforderlichen Cubikcentimeter ab und multiplicirt die Differenz mit 0·19, so erfährt man die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile salpetriger Säure.

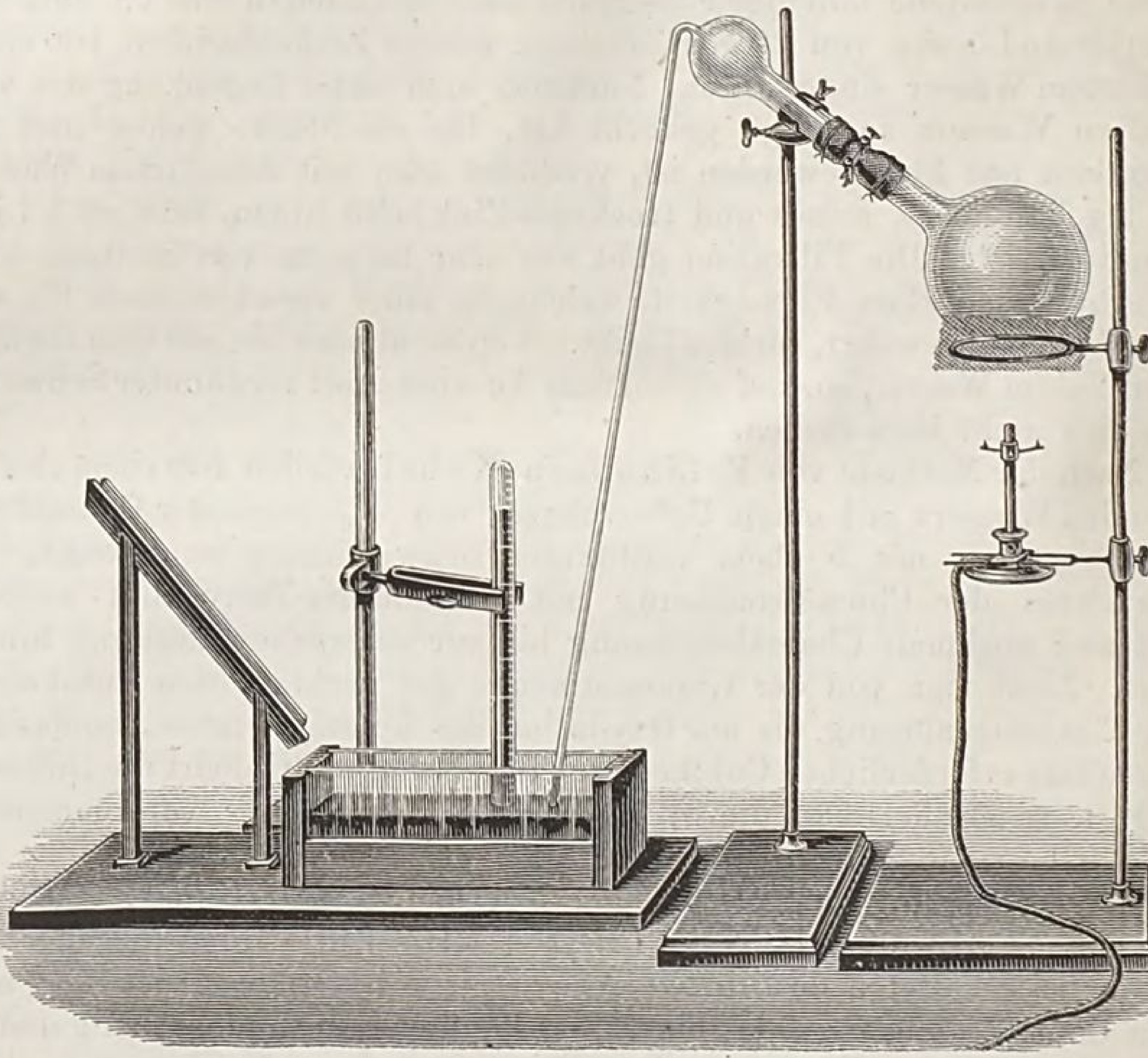
Zur Darstellung der Eisenlösung löst man 3·92 g reines, trockenes Ammonium-Ferrosulfat ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6\,H_2O$) in 1 Liter ausgekochten und wieder erkalteten destillirten Wassers, zur Darstellung der $^1/_{100}$ normalen Chamäleonlösung 0·34 bis 0·36 g käufliches Kaliumpermanganat in 1 Liter destillirten Wassers und stellt sie so, dass 40 cbcm derselben 40 cbcm der eben besprochenen Eisenlösung entsprechen.

Die Methode von Trommsdorf eignet sich am besten zur Bestimmung sehr kleiner Quantitäten von salpetriger Säure; enthält das Wasser mehr als 1 mg derselben, so führt man ihre Bestimmung besser nach der Methode von Feldhausen-Kubel aus. Geringere Mengen als 0·1 bis 0·2 mg salpetrige Säure in 100 cbcm können nach letzterer nicht mehr bestimmt werden. — Die in einem Wasser vorhandene salpetrige Säure wird, wenn man die Bestimmung der Salpetersäure nach Schulze oder Reichardt ausführt, als Salpetersäure gefunden und man muss daher von den nach diesen Methoden gefundenen Resultaten für jeden gefundenen Theil salpetrige Säure 1·421 Thle. Salpetersäure abziehen. Bei der Methode der Salpetersäurebestimmung von Marx-Trommsdorf hat man für jeden gefundenen Theil salpetrige Säure 0·473 Thle. Salpetersäure von dem erhaltenen Resultat abzuziehen.

Zur Bestimmung der in Wasser aufgelösten Gase bedient man sich des Apparats Fig. 127 (a. f. S.). Der Kolben fasst 500 bis 1000 cbcm Wasser und ist mit einer Kugelröhre durch einen dicken Kautschukschlauch

verbunden. Der Apparat wird mit dem Wasser gefüllt, so dass der Kolben ganz, die Kugelröhre etwa bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist und dann der Gummischlauch durch eine Klemmschraube zusammengepresst. Man vertreibt durch Kochen des Wassers in der Kugel, wobei das Ende des Gasleitungsrohrs sich unter Quecksilber befindet, alle Luft aus dem Apparat, öffnet die Klemme, erhitzt nun das Wasser im Kolben zum Kochen

Fig. 127.



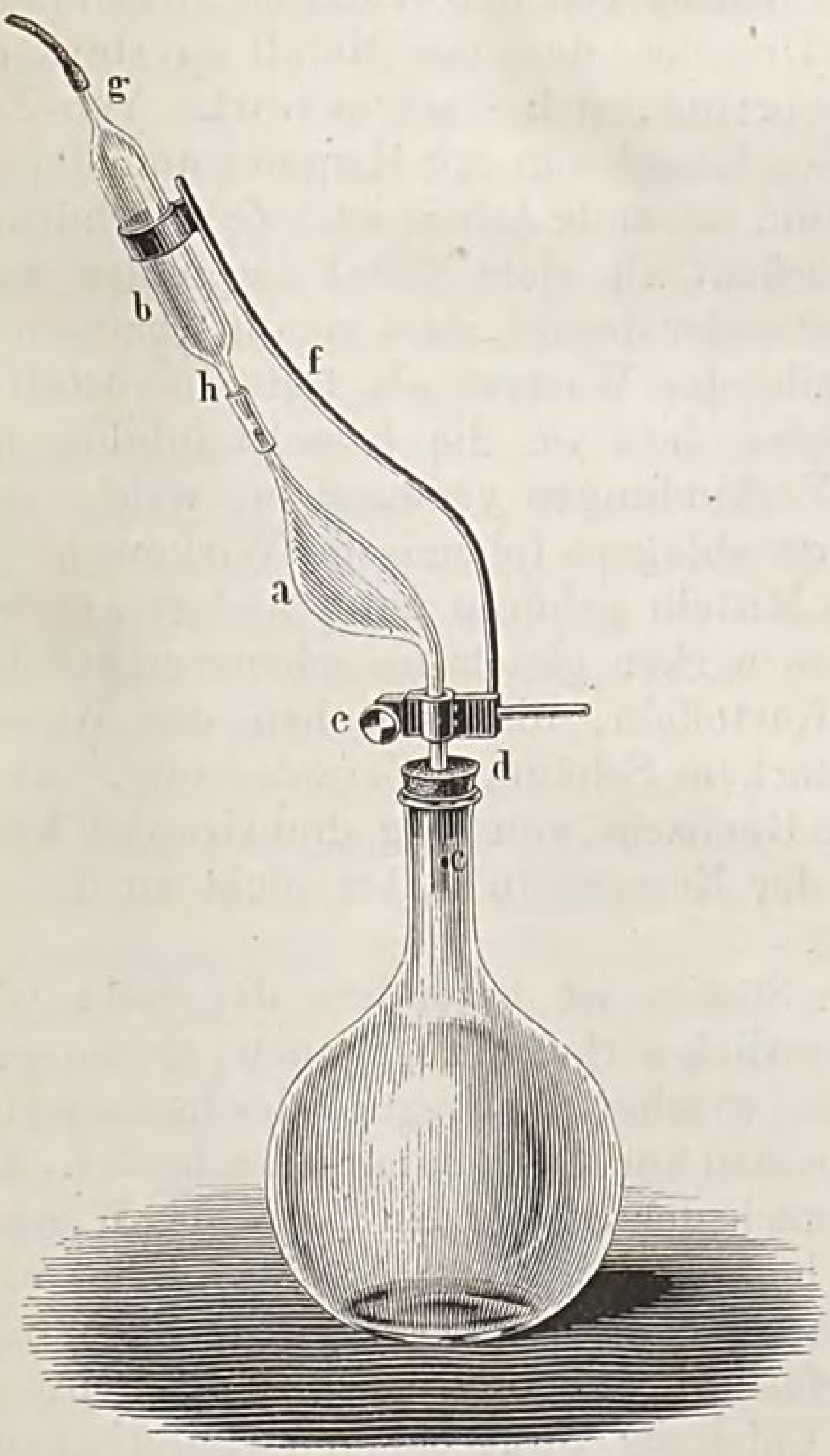
und fängt die ausgetriebene Luft in dem mit Quecksilber gefüllten Eudiometer auf. Das Kochen muss mindestens eine Stunde andauern [1]).

Kann man die ausgetriebene Luft nicht gleich untersuchen, so fängt man sie in luftleeren, ausgezogenen Glasröhren auf, die dann abgeschmolzen werden und beliebig lange aufbewahrt werden können. Einen dazu sehr geeigneten Apparat stellt Fig. 128 dar; derselbe wurde von O. Jacobsen [2]) bei der Untersuchung der Luft des Meerwassers benutzt. Wir haben hier wie vorher einen grösseren Kolben, der mit dem birn- oder kugelförmigen Gefäss *a* und dem Rohr *b* verbunden ist. Die Verbindung des Siedegefässes *a* mit dem Kolben ist aber nicht durch Kautschuk, sondern durch ein Glasrohr vermittelt. Letzteres ist direct an das Siedegefäss angeschmolzen, genau cylindrisch, unten zugeschmolzen und mit der seitlichen Oeffnung *c* versehen. Je nachdem diese Oeffnung bis unter den

[1]) Vergl. Frankland, Chem. Soc. J. (2) 6, 109; Zeitschr. analyt. Chem. 1869, 445. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 167, 1.

Kautschukpfropfen d hinabgedrückt oder bis in seine Durchbohrung heraufgezogen wird, ist die Siedekugel mit dem Innern des Wasserkolbens in Verbindung oder gegen dasselbe abgeschlossen. Das Rohr b dient zur Aufnahme der Luft, es ist durch ein kurzes Kautschukröhrchen mit der Siedekugel verbunden und zwischen die federnden Arme des messingenen Halters f eingeklemmt. Bei Benutzung des Apparats füllt man die schon im Pfropfen steckende und in den Halter eingeklemmte Siedekugel zur Hälfte mit Wasser und schiebt den Pfropfen über die seitliche Oeffnung. Man füllt nun den Kolben durch ein bis auf den Boden reichendes Gummirohr direct aus dem Schöpfapparat bis zum Ueberlaufen mit dem auszukochenden Wasser und setzt, nachdem die Oeffnung c bis eben unter den Kautschukpfropfen verschoben ist, diesen sehr fest in den Hals des Kolbens ein. Es wird dann die Siedekugel bis zur Herstellung des Verschlusses in die Höhe gezogen, und das Wasser in derselben so lange erhitzt, bis man der vollständigen Austreibung der Luft aus dem Sammelrohr gewiss sein kann. Dann verschliesst man das Kautschukrohr, das an der oberen Oeffnung des Sammelrohrs angebracht ist, mit einem Glasstab und schmilzt sofort bei g ab. Nachdem nun die Oeffnung c bis eben unter den Pfropfen hinabgeschoben ist, wird der Kolben im Wasserbad erwärmt und der Inhalt desselben in heftigem Sieden erhalten. Nach einiger Zeit hat sich im oberen Theil des Kolbenhalses ein freier Raum gebildet, in welchen die Dampfblasen mit Geräusch hineinschlagen. Man bringt durch Entfernen der Wärmequelle das Wasser aus der Siedekugel in den Kolben zurück und wiederholt dies Erwärmen und theilweise Abkühlen des Kolbenhalses noch zweimal, wodurch binnen verhältnissmässig kurzer Zeit eine vollständige Austreibung der Luft bewirkt wird. Es ist sehr leicht, schliesslich das Wasser bis zur vollständigen Anfüllung der Siedekugel steigen zu lassen, worauf man durch Aufziehen derselben den Verschluss herstellt und das Sammelrohr nun auch bei h abschmilzt. —

Fig. 128.



Zum Schluss der Beschreibung der Methoden zur quantitativen Prüfung des Wassers wollen wir noch die Grenzwerthe für die wichtigsten hier in Betracht kommenden Substanzen angeben, die ein gutes Trinkwasser nicht überschreiten darf.

100 000 Theile eines guten Trinkwassers dürfen

1) nicht mehr als 0·6 bis 0·8, höchstens 1 Thl. Kaliumpermanganat reduciren,
2) nicht mehr als 0·5 bis 1·5 Thle. Salpetersäure (N_2O_5),
3) nicht mehr als 2 bis 3 Thle. Chlor,
4) nicht mehr als 8 bis 10 Thle. Schwefelsäure (SO_3),
5) keine oder nur nicht bestimmbare Spuren von Ammoniak und salpetriger Säure enthalten und dürfen
6) nicht mehr als 50 Theile feste Rückstände beim Verdampfen hinterlassen.
7) Die Härte soll nicht mehr als 18 bis 20 deutsche Härtegrade betragen.

Natürlich ist ein Wasser als Trinkwasser nicht absolut zu verwerfen, weil ein oder zwei der angeführten Werthe überschritten werden. Hauptsächlich kommen die Werthe 1), 2) und 5) in Betracht.

Hartes Wasser bildet, wie oben gesagt (Seite 211), bei seiner Verwendung in Dampfkesseln Kesselstein; dieser erschwert nicht allein die Dampfbildung, weil er den Uebergang der Wärme von der erhitzten Metallfläche ins Wasser erschwert, er ist auch Ursache, dass das Metall zu stark erhitzt, ja glühend wird, wobei es verbrennt, sich stark oxydirt. Von Zeit zu Zeit ist es deshalb erforderlich, den Kesselstein mit Hammer und Meissel auszuschlagen, was eine mühsame und störende Arbeit ist. Zur Verhütung von Kesselsteinbildung sind ausserordentlich viele Mittel empfohlen worden. Ihre Wirkung gründet sich entweder darauf, dass sie die Ablagerung der kesselsteinbildenden Bestandtheile des Wassers als feste Incrustation hindern (mechanische Wirkung), oder dass sie die kesselsteinbildenden Bestandtheile zersetzen, in solche Verbindungen verwandeln, welche sich gar nicht, oder nicht als Incrustation ablagern (chemische Wirkung).

Zu den mechanisch wirkenden Mitteln gehören unter anderen grober Sand oder grobes Kohlenpulver, diese wirken gleichsam scheuernd auf den Kessel; es gehören ferner dahin Kartoffeln, diese machen das Wasser schleimig, geben aber deshalb zu starkem Schäumen Veranlassung. Auch das Ausreiben der Kessel mit einem Gemische von Talg und Graphit kann zu diesen Mitteln gezählt werden; der Kesselstein haftet nicht an diesem glatten, dünnen, fettigen Ueberzuge.

Von den chemisch wirkenden Stoffen ist besonders die Soda (das kohlensaure Natrium) als ausserordentlich wirksam zu nennen; sie zersetzt den Gyps, das schwefelsaure Calcium, welches die Ursache der Incrustation ist, während das kohlensaure Calcium sich nur als Schlamm ausscheidet. Die anzuwendende Menge der Soda ist nach der bleibenden Härte des Wassers zu berechnen, weil diese vom Gyps herrührt (Seite 221). Für 1 Grad bleibender Härte sind auf 100 Liter Wasser etwa 5 g krystallisirte Soda oder 2 g calcinirte 90procentige Soda erforderlich. Auch das von Kuhlmann zur Zersetzung des schwefelsauren Calciums vorgeschlagene Chlorbaryum hat sich gut bewährt und wird jetzt viel angewandt. Zu seiner Zeit erregte der von Ritterbrandt empfohlene Salmiak grosses Aufsehen. Der Salmiak setzt sich zunächst mit dem vorhandenen kohlensauren Calcium um, zu kohlensaurem Ammonium und Chlorcalcium, und das erstere wirkt dann zersetzend auf das schwefelsaure Calcium, den Gyps. Ein Theil davon verflüchtigt sich aber auch, der Wasserdampf wird also ammoniakalisch, kann zerstörend auf die Leitungsröhren oder auf Maschinentheile einwirken. Uebrigens löst Salmiak sogar gebildeten Kesselstein auf. — Als sehr wirksam haben sich gerbestoffhaltige Substanzen erwiesen, wie Loh-

brühe (Auszug aus gemahlener Eichenrinde) und Catechu, welches letztere, weil es jetzt sehr billig ist, vorzugsweise Anwendung erleidet. Die für das Speisewasser der Dampfkessel erforderliche Menge wird durch Versuche ermittelt; man fängt mit kleinen Mengen an und sieht zu, welches Resultat sich nach 8- oder 14tägigem Gebrauche zeigt. Es wird in neuerer Zeit auch sehr empfohlen, metallisches Zink (Zinkstäbe) in die Kessel zu bringen. Dasselbe bildet mit dem Eisen der Kesselwandung ein galvanisches Element, wodurch Wasserzersetzung eintritt und sich an der Kesselwandung, soweit sie von Wasser berührt wird, Wasserstoff in Gasbläschen ausscheidet. Dadurch wird ein festes Ansetzen des Kesselsteins verhindert, derselbe scheidet sich als Schlamm ab. Der sich am Zink entwickelnde Sauerstoff führt dasselbe in Zinkoxyd über (O. Krug)[1]. Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass bei der Anwendung solcher Mittel, welche zwar die Bildung von Kesselstein, nicht aber die Ausscheidung eines schlammigen Bodensatzes verhindern, der Kessel von Zeit zu Zeit ausgeblasen, das heisst, von dem schlammigen Inhalte befreit werden muss.

Um hartes Wasser zum Waschen geeignet zu machen, überhaupt für Zwecke, wo es als Lösungsmittel für Seife dienen soll (zum Entschälen von Seide, in Färbereien u. s. w.), ist von den aufgeführten Substanzen natürlich Soda das allein geeignete Mittel. Man thut auch hier am besten, die Menge, welche erforderlich ist, durch einen Versuch zu bestimmen. Man gibt zu einer gewissen Menge des Wassers gewogene Mengen von Soda, lässt das gebildete kohlensaure Calcium krystallinisch werden und sich absetzen, giesst das Wasser klar ab und sieht zu, ob Sodalösung oder ob Kalkwasser eine Trübung darin hervorruft. Im ersteren Falle fehlte es an Soda, im letzteren Falle ist schon ein Ueberschuss davon vorhanden. Ein kleiner Ueberschuss schadet in den meisten Fällen nicht, sondern ist oft sogar vortheilhaft.

Den Nichtchemiker frappirt es, dass man hartes Wasser durch Kalk von Kalk befreien, also weich machen kann, wie es von Clark empfohlen worden. Mischt man nämlich einem Wasser, das zweifach-kohlensaures Calcium enthält, Kalkmilch zu, so entzieht diese jenem die Hälfte Kohlensäure, und aller Kalk, sowohl der zugemischte als auch der in Wasser befindliche, scheidet sich als einfach-kohlensaures Calcium aus. Die Menge des zuzusetzenden Kalks muss durch einen Versuch gefunden werden; das Wasser darf nicht durch Kohlensäure getrübt werden, nachdem sich das kohlensaure Calcium abgelagert hat. Für Wasser, deren Härte vorzugsweise auf einem Gehalte an schwefelsaurem Calcium beruht, ist das Mittel nicht anwendbar, weil der Kalk auf dies Kalksalz nicht wirkt. Man denke auch daran, dass Wasser, welche von kohlensaurem Calcium hart sind, schon beim Erhitzen weich werden.

Trübes Wasser wird durch Filtriren geklärt; geht es an, so lässt man es zuvor durch Absetzen sich möglichst reinigen. Wasserwerke, welche ganze Städte mit Wasser versehen, haben dazu oft sehr ausgedehnte Filtrirbassins, Filtrirbeete. Sie sind undurchdringlich für Wasser, also unter Anwendung von Cement ausgemauert, enthalten unten faustgrosse, selbst grössere Steine, darüber groben Kies, dann feinen Kies (Grand) und obenauf scharfen gewaschenen Flusssand. Das in diese Bassins geleitete Was-

[1]) Pol. Notizbl. 32, 1.

ser sickert durch diese Schichten hindurch und sammelt sich in der untersten Schicht geklärt an. Ist ein gemauerter Schacht vorhanden, dessen Mauerwerk unten, in der Steinschicht des Bassins, durchbrochen ist, so dient dieser als Reservoir für das geklärte Wasser, das dann durch eine Pumpe gehoben und in die Stadt getrieben wird. Die obere Schicht, die Sandschicht, welche als Träger der trübenden Stoffe dient, wird von Zeit zu Zeit abgenommen, erneuert oder durch Abschlämmen gereinigt. Auf ähnliche Weise bildet man in industriellen Etablissements aus steinernen Cisternen oder eisernen Cylindern Filter, indem man diese mit den Filtrirschichten von Kies, Grand und Sand beschickt.

Wo jede Haushaltung genöthigt ist, das Wasser für den Bedarf zu filtriren, hat man kleine Filter aus Steinzeug, in denen oft andere poröse Substanzen als Kies, Grand und Sand, die Filtrirschicht bilden, so ein poröser Kalkstein oder Sandstein, durch welchen das Filter in eine obere und untere Abtheilung geschieden ist, jene für das trübe Wasser, diese für das geklärte Wasser. Auch Scheerwolle und besonders Eisenschwamm[1]) sind als Filtrirmittel empfohlen worden.

Für manche Fälle sind die Filter aus sogenannter plastischer Kohle zweckmässig, grössere oder kleinere Kugeln einer porösen Kohlenmasse, in deren Inneres ein Kautschukrohr geht. Werden diese Kugeln in trübes Wasser gelegt und saugt man an dem Kautschukrohre, so dringt das Wasser in das Innere der Kugeln und wird auf diese Weise vollkommen geklärt. Man lässt dann das Rohr herabhängen, es wirkt als Heber, klares Wasser läuft continuirlich aus demselben ab. Von Zeit zu Zeit muss die Oberfläche der Kugeln von der Ablagerung gereinigt werden.

Gibt man zu trübem Wasser ein wenig Alaunlösung (besser Lösung von Chloraluminium) und rührt man dann in dasselbe eine zur Zersetzung des Thonerdesalzes hinreichende Menge von gepulvertem doppelt-kohlensauren Natrium, so reisst das sich ausscheidende Thonerdehydrat die feinen trübenden Theile nieder, das Wasser klärt sich ausserordentlich schnell. Die etwa vorhandenen grossen Flocken der Ausscheidung lassen sich wenigstens sehr leicht durch ein Seihtuch oder durch die einfachste Filtrirvorrichtung beseitigen. Vorzüge dieser Methode zu klären sind, dass das Thonerdehydrat auch einen Theil der organischen Stoffe wegnimmt — gelblich gefärbtes Wasser wird vollkommen farblos — und dass Kohlensäure aus dem doppelt-kohlensauren Natrium in dasselbe kommt, was für die Benutzung als Trinkwasser erwünscht ist. Ist das Wasser von zweifach-kohlensaurem Calcium hart, so bedarf es des Zusatzes von zweifach-kohlensaurem Natrium nicht, weil es selbst schon das Thonerdesalz zersetzt. Ein Ueberschuss des Thonerdesalzes ist natürlich sorgfältig zu vermeiden. Auch bei der Anwendung von Kalkmilch zum Entfernen des zweifach-kohlensauren Calciums, nach Clark, reisst das kohlensaure Calcium trübende Stoffe nieder und zugleich auch organische Substanz, aber das Wasser wird dadurch von aller Kohlensäure befreit. Dragendorff schlägt einen Zusatz von Liquor ferri dialysati vor.

Gelöste Stoffe, wie Salze, werden aus dem Wasser durch Filtriren nicht, oder doch nicht in nennenswerther Menge entfernt; nur Luft und Kohlensäure gehen dem Wasser dabei theilweise verloren. Meerwasser kann also durch Filtriren nicht in trinkbares Wasser verwandelt wer-

[1]) Bischof, Dingl. pol. J. 210, 40.

den. Vollkommen reines Wasser lässt sich aus natürlichem Wasser nur durch Destillation erhalten. Der Process ist im Allgemeinen Seite 154 besprochen worden. Man verwendet, wie gesagt, zur Darstellung des destillirten Wassers möglichst reines, namentlich farbloses und geruchloses Wasser und verwirft den zuerst übergehenden Antheil, so lange derselbe noch durch Bleiessig (Lösung von basisch-essigsaurem Blei) getrübt wird. Dieser Antheil enthält nämlich die Kohlensäure des Wassers und kann auch kohlensaures Ammonium enthalten. Wasser, in welchem sich Chlormagnesium befindet, gibt ein destillirtes Wasser, das auf Spuren von Chloriden reagirt, weil dies Salz bei der Destillation zersetzt wird, Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) ausgibt. Ein Zusatz von etwas Kalk beseitigt diesen Uebelstand, indem er das Salz zerlegt. Der Kalk bindet auch die Kohlensäure, aber demungeachtet muss der erste Antheil des Destillats verworfen werden. Recht zweckmässig dürfte es sein, dem Wasser ein wenig rohes übermangansaures Kalium zur Zersetzung etwa vorhandener organischer Substanzen, und dann erst etwas Kalk zuzumischen.

Der Destillirapparat muss vollkommen geruchlos sein; hat man vorher riechende Substanzen destillirt, z. B. aromatisches Wasser, so hängt namentlich dem Kühlapparate der Geruch hartnäckig an. Spuren von Alkohol, welche nach der Destillation von alkoholischen Flüssigkeiten in dem Kühlapparate zurückbleiben, verwandeln sich in Essigsäure und veranlassen dadurch die Entstehung von Metallsalzen; auch manche aromatische Wässer sind sauer [1]). Auf diese Weise, sowie durch bleihaltiges Loth, kann das destillirte Wasser metallhaltig werden. Das destillirte Wasser, was man in Laboratorien durch Verdichtung der Dämpfe erhält, welche zum Erhitzen von Trockenapparaten u. s. w. dienten, riecht und schmeckt seifig, so lange der Oelkitt, der zum Dichten der Fugen dient, noch frisch ist. Bei den meisten jetzigen Destillirapparaten passen aber die Theile desselben so genau in einander, dass kein Kitt nöthig ist.

Vollkommen reines destillirtes Wasser, wie man es allerdings nur selten bei chemischen Arbeiten braucht, erhält man nur, wenn Kühlrohr und Aufbewahrungsgefäss von einem edlen Metall, Silber oder Platin sind. Glas- oder Porcellangefässe werden mit der Zeit angegriffen und eine kleine Menge ihrer Bestandtheile geht in Lösung.

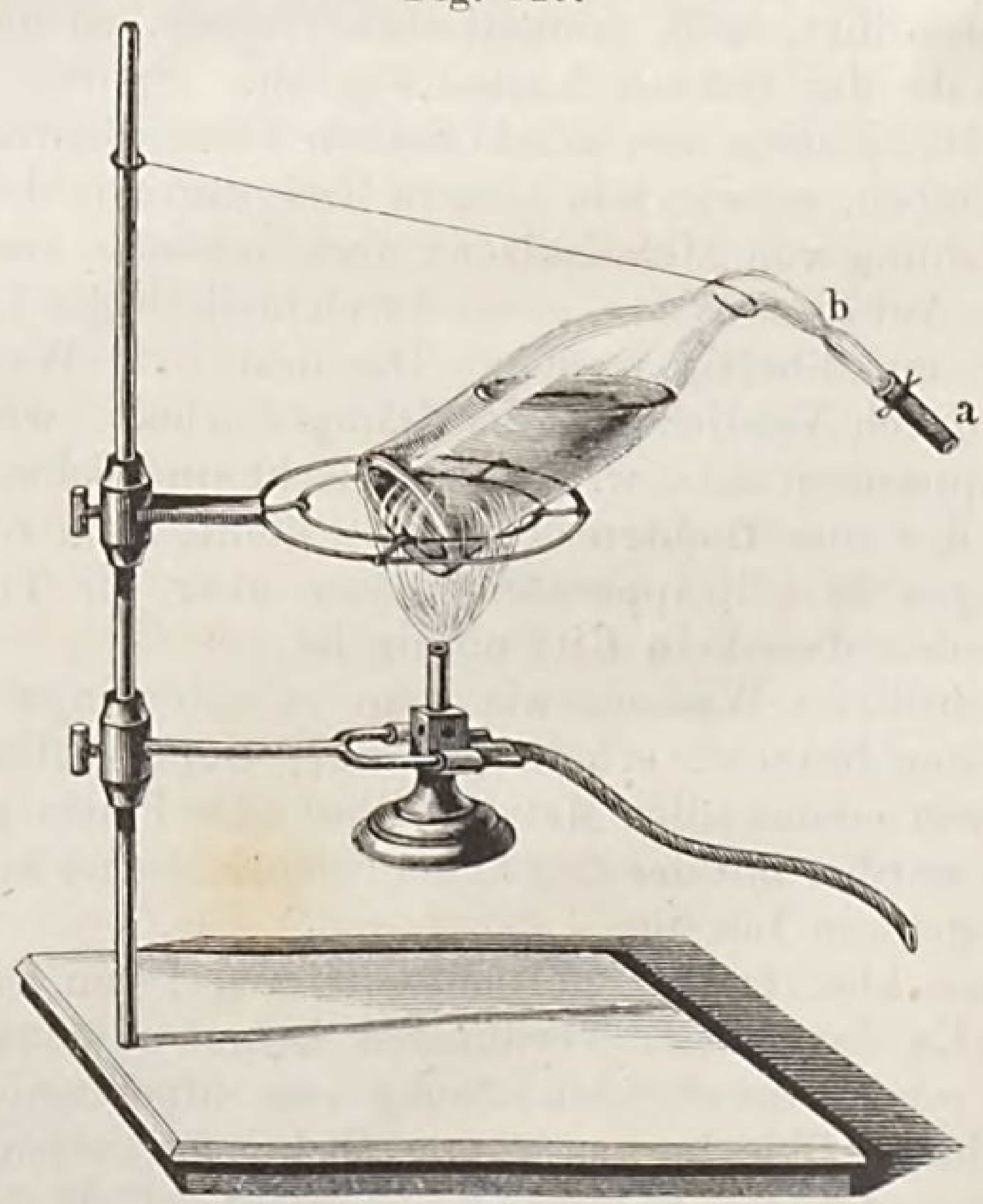
Destillirtes Wasser muss klar, farblos, geruchlos sein, frei von jedem fremden Beigeschmacke. Es darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen, nicht getrübt werden durch einen Lösung von salpetersaurem Silber (Chloride), nicht durch Chlorbaryumlösung (Schwefelsäuresalze), nicht durch eine Lösung von oxalsaurem Kalium (Kalk), nicht gefärbt durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle, wie Kupfer, Blei, Zinn). Es nimmt aus der Luft bald Sauerstoffgas, Stickstoffgas und Kohlensäuregas auf; wegen des Gehaltes an letzterem wird es dann durch Bleiessig getrübt. Schadet das Sauerstoffgas, weil es oxydirend wirkt, so muss das Wasser aufgekocht werden und es muss in verschlossenen Flaschen erkalten, wenn es nicht heiss zu verwenden ist. Um von jeder Spur Luft freies Wasser zu erhalten (wie man es z. B. in der Gasanalyse oder zur Bestimmung der Absorptionscoefficienten von Gasen [S. 188] nöthig hat), muss man dasselbe stundenlang auf das heftigste kochen lassen. Man lässt es dann noch

[1]) Ein Apparat, wie er S. 155 abgebildet, wird nur zur Destillation von Wasser benutzt.

kochend in eine Arzneiflasche treten[1]), deren Hals, Fig. 129, zu einer Spitze ausgezogen ist. Hat man das Wasser in der Flasche noch eine halbe Stunde lang im ruhigen Sieden erhalten, so schmilzt man die Spitze, auf der ein vulcanisirtes Kautschukröhrchen *a* steckt, mit dem Löthrohr bei *b* ab, nachdem man zuvor die Kautschukröhre durch Zusammenpressen mit den Fingern verschlossen hat. Soll, im Gegentheil, aus Meerwasser destillirtes Wasser zu Trinkwasser dienen, so ist Aërirung erforderlich, so muss es mit Luft in Berührung gebracht werden, durch Rühren oder indem man es als Regen durch Luft fallen lässt. Aërirtes destillirtes Wasser hat den faden Geruch und Geschmack verloren, den es unmittelbar nach der Destillation zeigt und den man den Blasengeruch und Blasengeschmack nennt.

Zur quantitativen Bestimmung des Wassers. — Die äusseren und physikalischen Eigenschaften des Wassers (Farblosigkeit, Geruchlosigkeit, Verdampfbarkeit) reichen zur Erkennung des Wassers aus, so dass es fast nie chemischer Versuche bedarf, um darzuthun, dass man Wasser vor sich habe. In den chemischen Verbindungen ist das Wasser entweder als Hydratwasser oder als Krystallwasser enthalten (Seite 172). Das Vorhandensein von Krystallwasser, oft auch von Hydratwasser, wird durch Erhitzen der Körper in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen erkannt; das Wasser entweicht in Dampfform und der Dampf verdichtet sich oben im Röhrchen zu Tropfen. Man hat sich nur vor der Täuschung zu hüten, den Krystallen anhängendes, oder auch von Krystallgruppirungen eingeschlossenes Wasser, sowie das hygroskopische Wasser, das Wasser, welches poröse Körper in den Poren verdichtet enthalten, für chemisch gebundenes Wasser zu nehmen. Aus Hydraten, welche das Wasser beim Erhitzen nicht entlassen, wird es durch eine wasserfreie Base oder wasserfreie Säure deplacirt. So entweicht beim Erhitzen von Kalihydrat mit Kieselsäure das Hydratwasser des Kalihydrats, beim Erhitzen von Schwefelsäurehydrat mit Bleioxyd das Hydratwasser des Säurehydrats. Oft ist nur durch quantitative Untersuchung das Vorhandensein von Hydratwasser sicher zu ermitteln (siehe unten).

Fig. 129.



[1]) Bunsen, gasometrische Methoden 151.

Chemisch gebundenes Wasser, was sich durch Erhitzen aus einer Verbindung entfernen lässt, wird aus dem Verluste bestimmt, welchen die Verbindung beim Erhitzen erleidet. Natürlich muss man versichert sein, dass ausser Wasser nichts anderes weggeht. Wie stark erhitzt werden muss und darf, hängt davon ab, wie fest das Wasser gebunden ist und welche Temperatur die wasserfreie Verbindung ertragen kann, ohne Zersetzung zu erleiden. Erträgt diese Glühhitze, so wägt man die wasserhaltige Verbindung in einem Tiegel von Platin oder Porcellan ab und erhitzt sie über einer Lampe. Sehr allmälige Steigerung der Temperatur ist unerlässlich, soll das Resultat genau sein. Pulverige Körper kommen bei raschem Erhitzen in wallende Bewegung, sobald das Wasser anfängt, wegzugehen; Salze verknistern, oder schmelzen und spritzen, was alles erheblichen Verlust nach sich ziehen kann. Zum Entfernen des Wassers unterhalb der Glühhitze und namentlich wenn eine gewisse Temperatur nicht überstiegen werden darf, dient in den

Fig. 131.

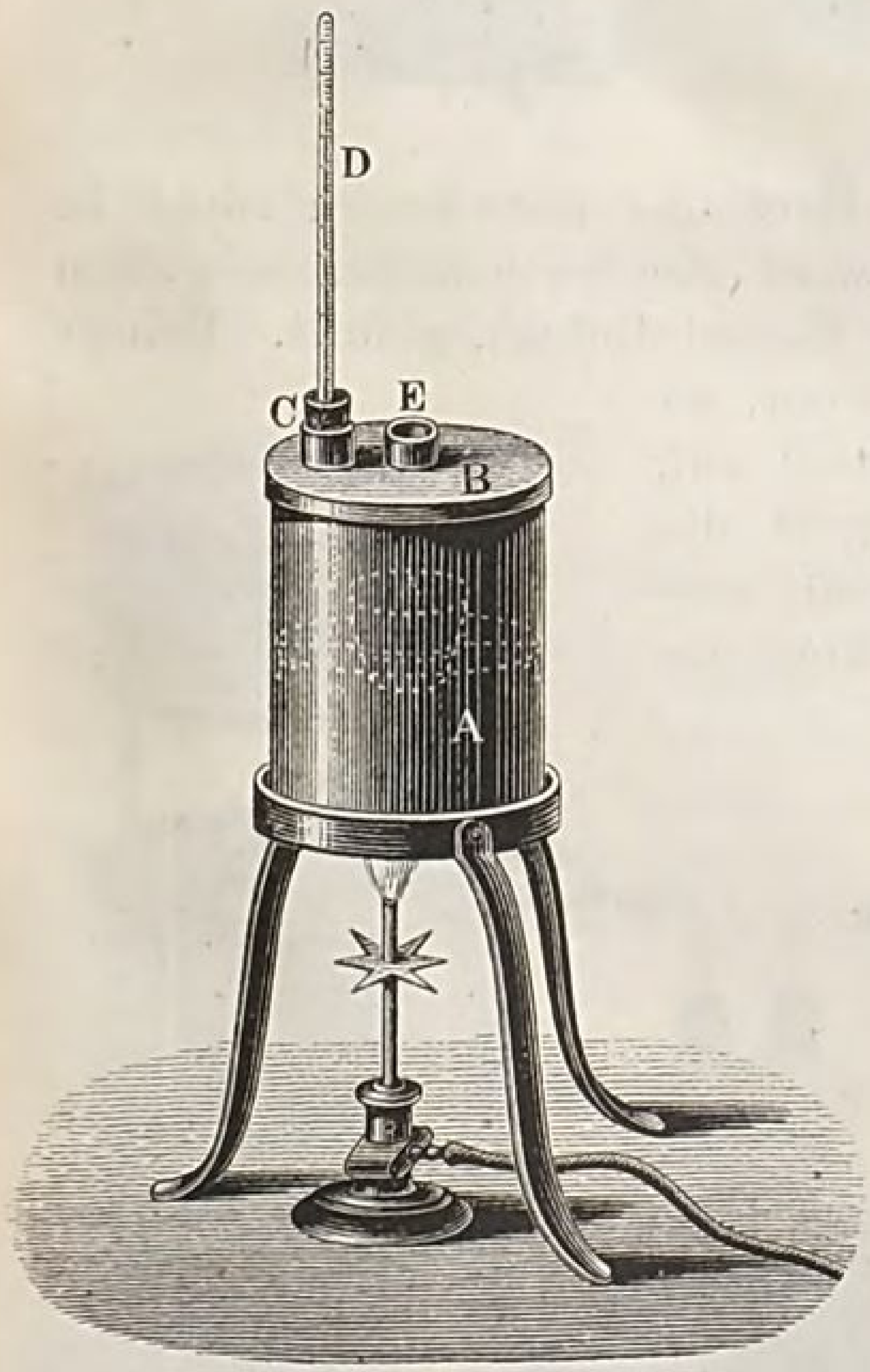
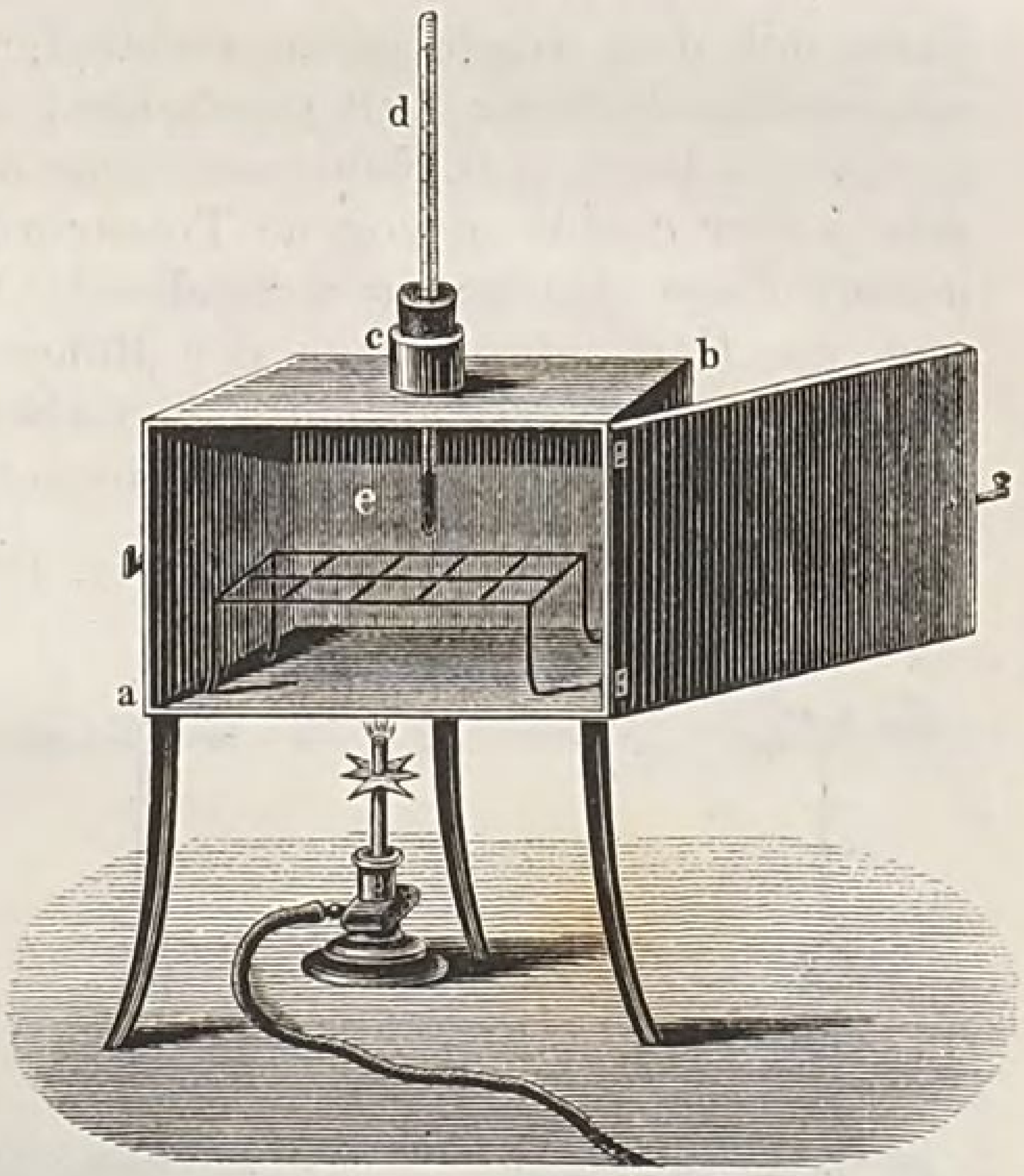


Fig. 130.

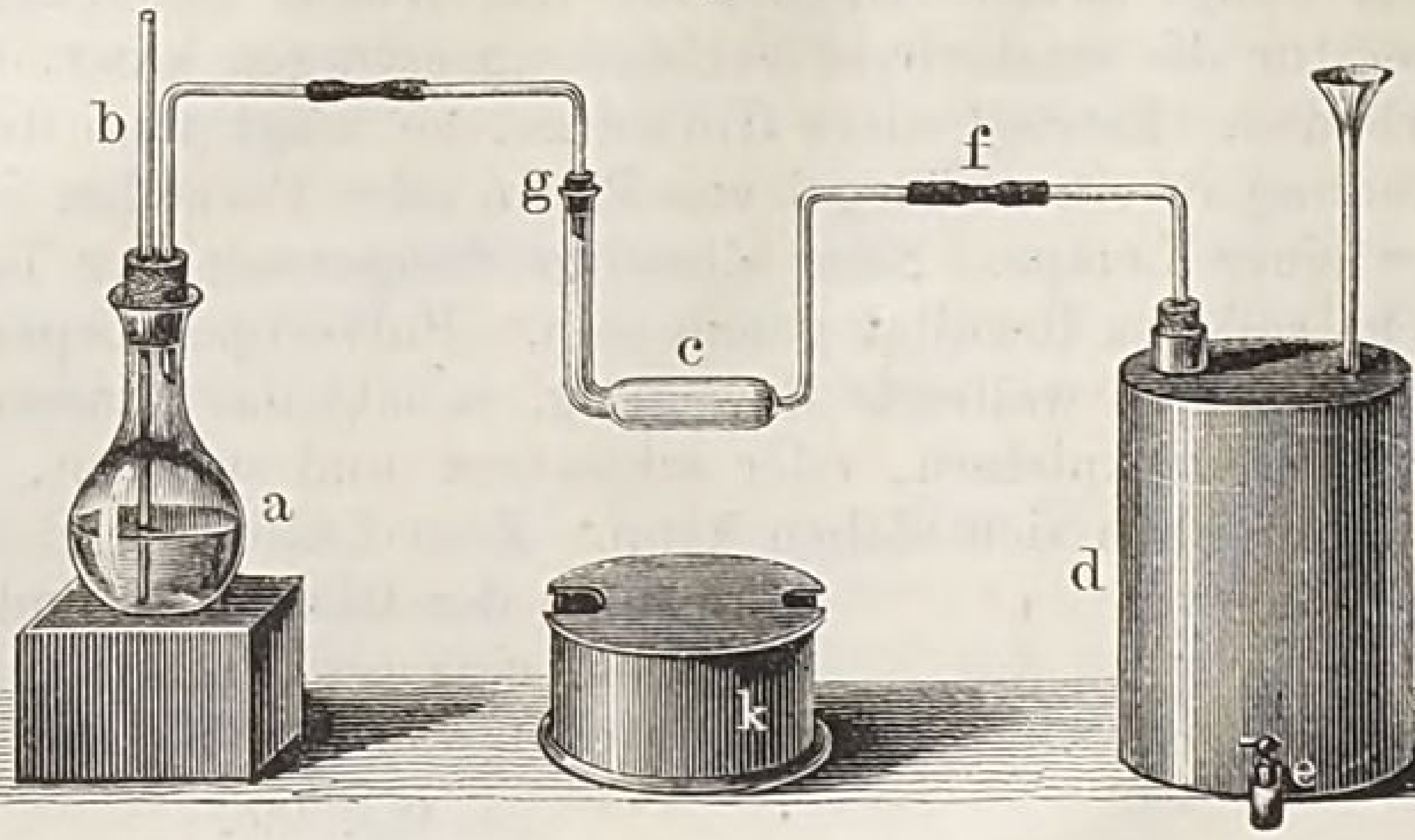


Laboratorien das Luftbad, Fig. 130, ein kupferner, auf Füssen stehender, kleiner Schrank, der durch eine untergestellte Lampe erhitzt wird. Der Tiegel, das Schälchen oder Uhrglas mit der zu erhitzenden Substanz kommt auf den Träger *e* zu stehen. Das Thermometer *d*, mittelst eines durchbohrten Korkes in *c* befestigt, lässt die Temperatur des Luftbades erkennen. Ein ähnliches Luftbad, Fig. 131, wird ebenfalls vielfach angewandt.

Am leichtesten entlassen wasserhaltige Substanzen das Wasser in einem Strome trockener Luft. Zum Entwässern auf diese Weise dient der in Fig. 132 (a. f. S.) abgebildete Apparat. *d* ist ein Aspirator, der durch den kleinen Glasapparat *c*, worin sich die Substanz befindet, Luft saugt, welche zuvor in *a* durch concentrirte Schwefelsäure ging und so getrocknet wurde. Das Kesselchen *k* enthält Wasser, Salzlösung oder Oel,

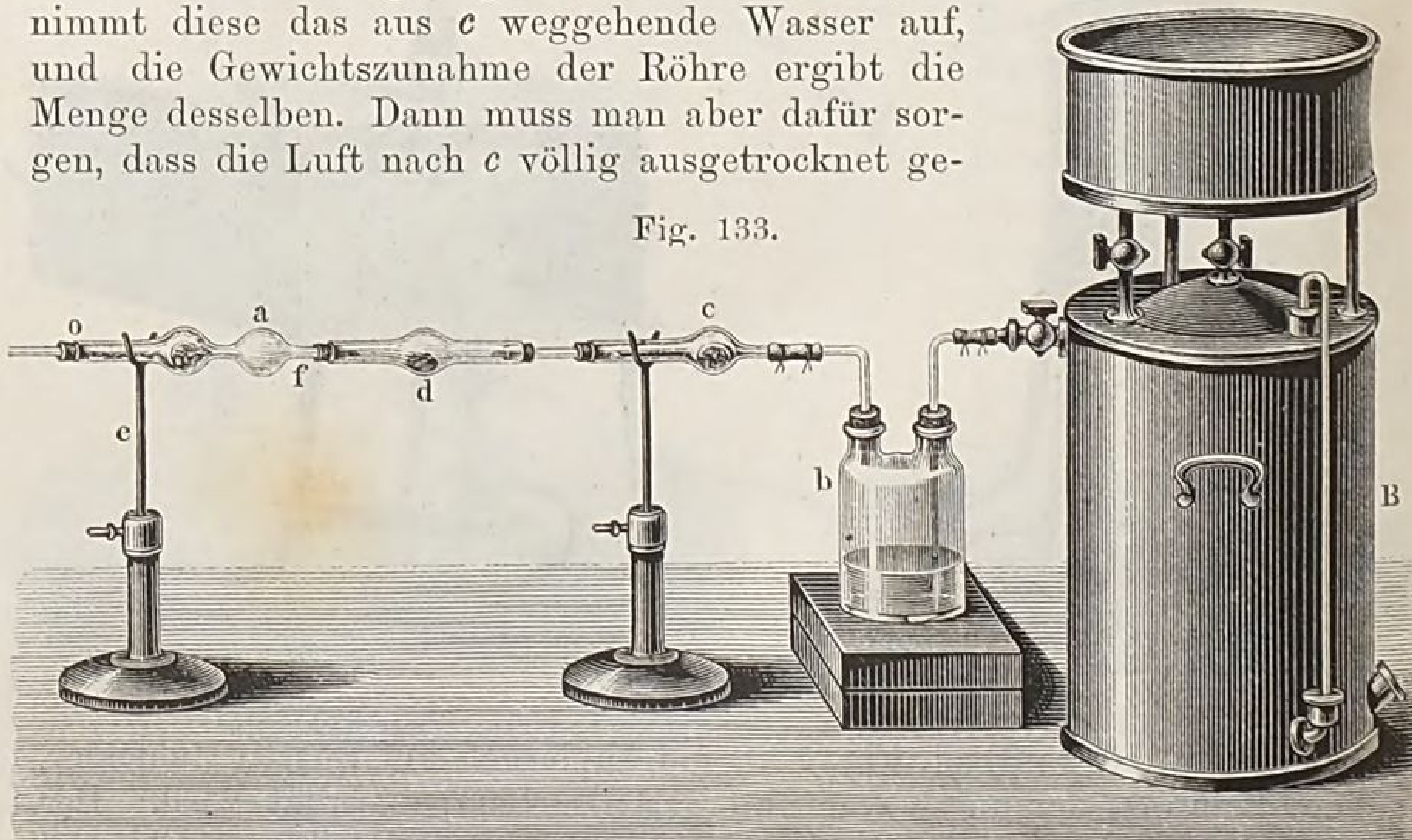
welche darin während des Versuchs erhitzt werden, und *c* liegt dabei in diesen Flüssigkeiten. Anstatt die Luft durch *c* zu saugen, kann man sie auch mittelst eines Gasbehälters hindurchtreiben; die Röhre *b* an *a*, wird

Fig. 132.



dann mit dem Gasbehälter verbunden. Darf das Entwässern nicht in sauerstoffgashaltiger Luft geschehen, so wird der Gasbehälter mit dem geeigneten Gase, z. B. Kohlensäuregas oder Wasserstoffgas, gefüllt. Bringt man hinter *c* eine gewogene Trockenröhre an, so nimmt diese das aus *c* weggehende Wasser auf, und die Gewichtszunahme der Röhre ergibt die Menge desselben. Dann muss man aber dafür sorgen, dass die Luft nach *c* völlig ausgetrocknet ge-

Fig. 133.



lange; man lässt sie, ausser durch den Schwefelsäure-Apparat, durch Trockenröhren gehen.

In diesem Falle bestimmt man also das Wasser nicht allein durch den Gewichtsverlust, sondern durch directe Wägung, man treibt das Wasser durch Erhitzen aus und condensirt die Dämpfe in einem geeigneten Apparat, theils so, theils durch Vermittelung einer hygroscopischen Substanz. Es ist dies immer dann nöthig, wenn die Substanz durch Erhitzen noch anderen Bestandtheil verliert wie z. B. Sauerstoff, Kohlensäure oder einen

leicht oxydirbaren Körper, z. B. Eisenoxydul enthält. Man wendet, wenn die Substanz Glühhitze vertragen kann, den Apparat Fig. 133 an. Die Substanz wird in der völlig trocknen Röhre *d* abgewogen und das beim Erhitzen entweichende Wasser in der ebenfalls genau gewogenen Chlorcalciumröhre *ao* aufgefangen. Damit sicher alles Wasser in die Chlorcalciumröhre gelangt, wird während des Erhitzens durch die Röhre *d* vermittelst des Gasometers *B* ein langsamer Luftstrom geleitet, der durch die zum Theil mit Schwefelsäure gefüllte Flasche *b* und durch das Chlorcalciumrohr *c* völlig getrocknet ist. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs *ao* gibt die Menge des in der Substanz enthaltenen Wassers an.

In denjenigen Hydraten der Basen und Säuren, welche das Wasser beim Erhitzen nicht entlassen, bestimmt man die Menge des Wassers am einfachsten und genauesten auf die Weise, dass man in einer gewogenen Menge des Hydrats die Menge der wasserfreien Base oder Säure durch das alkalimetrische und acidimetrische Titrirverfahren ermittelt. Werden z. B. 4 g Schwefelsäurehydrat (4 g = $^1/_{10}$ Aeq. Schwefelsäure: SO_3) durch Normal-Natronlösung titrirt und ergibt sich der Gehalt des Hydrats an wasserfreier Säure zu 81 Proc., so beträgt der Gehalt an Wasser 19 Proc. (100 — 81). Dividirt man mit dem Moleculargewicht der wasserfreien Schwefelsäure (80) und des Wassers (18) in den Procentgehalt der wasserfreien Säure und des Wassers, so erfährt man die relative Anzahl der Molecüle Anhydrid und Wasser in dem Hydrate. Also: $\frac{81}{80} = 1{\cdot}01$ und $\frac{19}{18} = 1{\cdot}06$. Man ersieht, dass das Hydrat etwas mehr als 1 Molecül Wasser auf 1 Mol. Säure enthält, dass es das Hydrat $H_2\,O, SO_3 = H_2SO_4$ mit einem geringen Ueberschusse an Wasser ist. — Auf gleiche Weise rechnet man natürlich auch, wenn der Wassergehalt einer Verbindung durch Erhitzen ermittelt wurde. Es verloren z. B. 2 g Bittersalz (wasserhaltiges schwefelsaures Magnesium) beim Erhitzen 1·026 g; das Salz enthielt danach 51·3 Proc. Wasser und 48·7 Proc. wasserfreies Salz. Das Moleculargewicht des wasserfreien Salzes ist 120; man hat also $\frac{48{\cdot}7}{120} = 0{\cdot}4058$ und $\frac{51{\cdot}3}{18} = 2{\cdot}85$. Dividirt man den letzteren Quotienten durch den ersteren $\left(\frac{2{\cdot}85}{0{\cdot}4058}\right)$, so erhält man den Quotient 7·2. Das Bittersalz besteht also aus 1 Mol. schwefelsaurem Magnesium und 7 Mol. Wasser, es ist $MgSO_4 + 7$ aq. Die 0·2 Mol. überschüssiges Wasser, welche gefunden wurden, sind den Krystallen anhängendes, nicht chemisch gebundenes Wasser.

Die quantitative Bestimmung des Wassers in Lösungen fällt begreiflich mit der quantitativen Bestimmung der gelösten Stoffe zusammen. Eine Kochsalzlösung, worin man durch Verdampfen, oder aus dem specifischen Gewichte, oder durch eine andere Bestimmungsweise den Gehalt an Kochsalz zu 14 Proc. gefunden hat, enthält begreiflich 86 Proc. Wasser. Eine wässerige Salzsäure, in welcher man durch das specifische Gewicht, durch Titriren oder auf andere Weise 20 Proc. Chlorwasserstoffsäure gefunden hat, enthält 80 Proc. Wasser.

Wasserstoffsuperoxyd.

(Wasserstoffdioxyd, Wasserstoffperoxyd.)

Literatur: Thénard, Ann. chim. phys. **8**, 306; **9**, 51, 94, 314, 441; **10**, 114, 335; **11**, 85, 208; **50**, 80; zum Theil auch Schw. J. **24**, 257; **65**, 439. N. Journ. f. pharm. von Trommsdorf, **3**, 1, 60, 72, 80; **3**, 2, 373, 378; **4**, 2, 37, 40. Gilb. Ann. **64**, 1; Thénard, Traité de Chim. éd. 4. T. 2, 41. — Schönbein, J. pr. Chem. **75**, 73, 99; **77**, 129, 269, 276; **78**, 63; **79**, 71. Pogg. Ann. **109**, 134. J. pr. Chem. **81**, 1, 257; **80**, 257, 280. Pogg. Ann. **112**, 445. Zeitschr. analyt. Chem. **1**, 440. J. pr. Chem. **86**, 85. Ann. Chem. Pharm. Suppl. **2**, 211. J. pr. Chem. **89**, 14; **92**, 150; **93**, 60; **98**, 257, 280; **99**, 11; **100**, 469; **102**, 145; **101**, 321. N. Repert. Pharm. **18**, 364. Basl. Verhdlg. **4**, 401. J. pr. chem. **105**, 219. Thomsen, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 31. Schöne, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1693. Th. Fairley, Chem. Soc. J. (2) **31**, 1 u. 125.

Formel: $H_2O_2 = HO\,(OH)$. Moleculargewicht: 34 (nach Stas 33·92) in 100 : H = 5·896, O = 94·104.

Die zweite Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs, welche doppelt soviel Sauerstoff enthält als das Wasser, ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, welche bitter und zusammenziehend schmeckt, sich ausserordentlich leicht zersetzt und höchst interessante Eigenschaften besitzt. Sie wurde von Thénard im Jahre 1818 entdeckt und von demselben oxydirtes Wasser genannt.

Wenn Baryumsuperoxyd: BaO_2, eine Verbindung, die dem Wasserstoffsuperoxyde analog zusammengesetzt ist, mit irgend einer verdünnten Säure zusammentrifft, welche neben Wasserstoffsuperoxyd bestehen kann, so entstehen ein Baryumsalz und Wasserstoffsuperoxyd. Bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure erfolgt die Umsetzung nach den Gleichungen:

$$BaO_2 + 2\,HCl = BaCl_2 + H_2O_2$$
$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2.$$

Es vertauschen also das Baryum des Superoxyds und der Wasserstoff der Säuren die Plätze.

Auch die Kohlensäure bewirkt unter Mitwirkung von Wasser dieselbe Umsetzung:

$$BaO_2 + H_2O + CO_2 = BaCO_3 + H_2O_2.$$

Das auf die eine oder andere Weise entstehende Wasserstoffsuperoxyd löst sich in dem vorhandenen Wasser, das gleichzeitig entstehende Baryumsalz wird gelöst oder nicht, je nachdem es löslich ($BaCl_2$) oder unlöslich ($BaSO_4$ und $BaCO_3$) ist.

So leicht es nach Vorstehendem ist, zu einer Flüssigkeit zu kommen, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält — man hat eben nur nöthig, höchst fein zerriebenes Baryumsuperoxyd in säurehaltiges Wasser einzutragen — so grosse Sorgfalt erfordert die Darstellung concentrirterer Lösungen, weil in diesen das Superoxyd ausserordentlich leicht in Sauerstoffgas und Wasser zerfällt. Man muss vor Allem die Temperatur sehr niedrig halten und, so lange es irgend geschehen kann, etwas freie Säure in der Lösung

lassen, wodurch, wie durch Kälte, die Unbeständigkeit des Superoxyds vermindert wird.

Die Verschiedenheit der vorgeschlagenen speciellen Verfahren zur Bereitung des Wasserstoffsuperoxyds ist in der Verschiedenartigkeit der Säure begründet, welche angewandt werden soll. Am bequemsten sind begreiflich die Verfahren, bei denen eine Säure genommen wird, die mit Baryt ein unlösliches Salz bildet, weil dann unmittelbar eine von Baryumsalz freie Lösung des Superoxyds resultirt.

Statt des Baryumsuperoxyds wendet man in den meisten Fällen zweckmässiger Baryumsuperoxydhydrat $BaO_2 + 8H_2O$ [1]) an; dasselbe entsteht durch Verreiben des Oxydes mit Wasser, wird aber besser auf folgende Weise dargestellt: Fein zerriebenes Baryumsuperoxyd, oder das käufliche sogenannte Hydrat, wird durch Eintragen in verdünnte Chlorwasserstoffsäure gelöst, bis die Säure fast neutralisirt ist. Der filtrirten und abgekühlten Lösung wird alsdann soviel Barytwasser hinzugesetzt, dass die fremden Oxyde und Kieselsäure niedergeschlagen werden und dass sich ein schwacher Niederschlag von Baryumsuperoxydhydrat bildet. Die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd wird dann filtrirt und mit concentrirtem Barytwasser, krystallinisches Baryumsuperoxydhydrat, ausgefällt, welches sich in verschlossenen Gefässen im feuchten Zustande sehr lange unzersetzt aufbewahren lässt [2]).

Duprey [3]) hat zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds Kohlensäure vorgeschlagen. Man leitet einen raschen Strom Kohlensäuregas durch kaltes Wasser und trägt in dieses nach und nach kleine Antheile höchst fein zerriebenen Baryumsuperoxyds, oder besser, nach einem Vorschlage Otto's, Baryumsuperoxydhydrat, dessen Darstellung eben beschrieben, ein. Es entstehen unlösliches kohlensaures Baryum und eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Hat sich reichlich kohlensaures Baryum gebildet, so lässt man dieses sich absetzen, giesst die Lösung ab und beginnt die Operation von Neuem. Man hält die Flüssigkeit fortwährend gehörig kalt, im späteren Verlaufe des Processes durch Einstellen in Eis, sorgt dafür, dass stets Kohlensäure im Ueberschusse vorhanden ist und dass der Gasstrom das etwa niedergesunkene Baryumsuperoxyd oder Oxydhydrat aufrührt, oder man rührt mit einem Glasstabe um. Die geringe Menge von Baryum, welche sich als zweifachkohlensaures Baryum in der Lösung befindet, kann schliesslich durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure entfernt werden, und schadet ein kleiner Ueberschuss an dieser Säure nicht, so gibt man ihn, um die Haltbarkeit der Lösung zu erhöhen. Es ist ein Vorzug der Methode von Duprey, dass man nicht zu filtriren braucht. Wendet man nach obiger Methode dargestelltes Baryumsuperoxydhydrat an, so ist man sicher, dass dies vollkommen rein ist, kommt dagegen Superoxyd zur Anwendung, so muss man dasselbe zuvor auf seine Reinheit prüfen und auch namentlich ein solches aussuchen, welches möglichst frei von Baryt ist. Es enthält um so weniger von diesem, je weniger sich die Temperatur erhöht, wenn man es mit Wasser zusammenbringt.

[1]) Nach Berthelot (Ann. chim. phys. (5) 6, 207) hat es die Zusammensetzung $BaO_2 + 7H_2O$, das käufliche Baryumsuperoxyd nahezu die Zusammensetzung Ba_2O_3.

[2]) Brodie Pogg. Ann. 121, 372; Thomsen Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 73.

[3]) J. pr. Chem. 88, 440.

Mit Salzsäure muss das Superoxyd eine möglichst klare und ungefärbte Lösung geben; es enthält sonst Kieselsäure und Eisenoxyd. Indess schaden diese bei Duprey's Verfahren weniger als bei anderen, weil Kohlensäure nicht lösend auf dieselben wirkt, ebenfalls ein Vorzug des Verfahrens. Unerlässlich ist es, das Superoxyd höchst fein zerrieben anzuwenden und es stets nur in kleinen Antheilen einzutragen. Sinkt beim Ablagern des kohlensauren Baryums unzersetztes Baryumsuperoxyd mit nieder, so wird die Flüssigkeit alkalisch und es beginnt dann Entwickelung von Sauerstoffgas.

Will man Schwefelsäure zur Bereitung des Wasserstoffsuperoxyds benutzen, so trägt man das höchst fein zerriebene Baryumsuperoxyd in kleinen Mengen in die mit Wasser stark verdünnte und kalt gehaltene Säure ein, durch kräftiges Rühren Sorge tragend, dasselbe rasch zu vertheilen. Nach dem Eintragen jeder Menge wartet man die vollständige, durch Umrühren zu befördernde Zersetzung ab. War die Säure hinreichend verdünnt angewandt worden (etwa 1 Theil Säure auf 15 bis 20 Theile Wasser), so kann man mit dem Eintragen des Superoxyds fortfahren, bis sie fast neutralisirt ist, dann decantirt und filtrirt man die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds von dem schwefelsauren Baryum ab. Hat man die Säure weniger verdünnt genommen, um eine concentrirtere Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten, so muss man die Lösung von Zeit zu Zeit durch Decantiren von dem Niederschlage trennen.

Thomsen[1]) empfiehlt sehr das Baryumsuperoxydhydrat anzuwenden. Man kann dabei die Säure bis auf 1 Gew.-Thl. Schwefelsäurehydrat auf 5 Gew.-Thl. Wasser ohne Nachtheil steigern. Das feuchte Baryumsuperoxydhydrat wird unter Umrühren so lange eingetragen, bis die Säure nur noch ganz wenig vorwaltet, dann lässt man absetzen, filtrirt und entfernt den Rest der Schwefelsäure durch vorsichtiges Hinzufügen von verdünnter Barytlösung. Während das feuchte Baryumsuperoxydhydrat sich äusserst leicht mit Schwefelsäure umsetzt, ist die Wirkung dieser Säure auf getrocknetes, ja selbst auf verwittertes Superoxydhydrat nur äusserst langsam und unvollständig.

Thénard, der Entdecker des Wasserstoffsuperoxyds, empfiehlt Salzsäure zu dessen Bereitung, weil er die Schwefelsäure nicht für gut geeignet zu dem Zwecke hielt. Da das bei der Wechselwirkung von Baryumsuperoxyd und verdünnter Salzsäure entstehende Chlorbaryum ein lösliches Salz ist, so erfolgt die vollständige Zersetzung sehr leicht. Man kommt in der That am schnellsten zu einer Flüssigkeit, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, wenn man zerriebenes Baryumsuperoxyd in verdünnte Salzsäure einträgt; schadet daher das Vorhandensein des Baryumsalzes nicht, so ist dies der bequemste Weg zur Darstellung einer solchen Flüssigkeit. Aber die Entfernung des Baryumsalzes gehört zu den mühsamsten und umständlichsten Arbeiten. Wenn man durch Eintragen des Baryumsuperoxyds (oder eines dünnen Breies von Superoxydhydrat) in ein kalt gehaltenes Gemisch aus 1 Theil Salzsäure und 3 Theilen Wasser die Säure fast neutralisirt hat, so setzt man zu der Flüssigkeit eine neue Menge von Salzsäure, aber concentrirte, weil Verdünnungswasser schon vorhanden ist, und beginnt wieder mit dem Eintragen von Baryumsuperoxyd. Die so an

[1]) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 73.

Wasserstoffsuperoxyd und Chlorbaryum reicher gewordene Flüssigkeit erkältet man durch Einstellen in eine Kältemischung (Eis und Kochsalz oder Glaubersalz und Salzsäure), damit der grösste Theil des Chlorbaryums in Folge der Temperaturerniedrigung auskrystallisire. Man giesst dann die Flüssigkeit von den Krystallen ab, setzt ihr abermals Salzsäure, dann Baryumsuperoxyd zu und operirt so fort. Es resultirt endlich eine mit Wasserstoffsuperoxyd sehr beladene Flüssigkeit, worin sich nicht viel Chlorbaryum befindet, wenn für hinreichende Erkältung Sorge getragen wurde (?). Um dies Chlorbaryum zu entfernen, trägt man in die Flüssigkeit schwefelsaures Silber in kleinen Mengen vorsichtig ein, wodurch das Chlor als Chlorsilber, das Baryum als schwefelsaures Baryum gefällt werden, von denen man die concentrirte Lösung des Wasserstoffsuperoxyds abgiesst. Sollte durch das Silbersalz etwas Schwefelsäure in die Lösung gekommen sein, weil noch etwas freie Salzsäure vorhanden war, so beseitigt man dieselbe, wenn nöthig, durch frisch gefälltes kohlensaures Baryum. Ein etwaiger Ueberschuss an Silbersalz lässt sich durch Chlorbaryum fortschaffen.

Wenn das Baryumsuperoxyd Eisenoxyd enthält, so bekommt man beim Eintragen desselben in die Salzsäure eine von Eisenchlorid gelb gefärbte Lösung. Man setzt dann der Lösung, vor dem Ausfällen mit schwefelsaurem Silber, einige Tropfen Phosphorsäure-Lösung zu und macht sie hierauf mit Baryumsuperoxyd ganz neutral. Dadurch wird das Eisenoxyd als Ferriphosphat (phosphorsaures Eisenoxyd) abgeschieden, das nicht zersetzend auf Wasserstoffsuperoxyd wirkt, wie Eisenoxydhydrat, welches ohne den Zusatz von Phosphorsäure gefällt werden würde. Auch Manganoxyd und Kieselsäure werden so entfernt, wenn sie vorhanden. Jetzt wird das Thénard'sche Verfahren kaum noch befolgt. Wenn eine stark saure Beschaffenheit der Lösung des Wasserstoffsuperoxyds nicht schadet, so löst man wohl Baryumsuperoxyd in verdünnter Salzsäure, so dass Wasserstoffsuperoxyd entsteht, dann fällt man den Baryt durch verdünnte Schwefelsäure. Die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds ist dann frei von Baryt, aber sie enthält begreiflich viel Salzsäure.

Pelouze hat vorgeschlagen, das Wasserstoffsuperoxyd mittelst Flusssäure oder Kieselflusssäure, anstatt mit Salzsäure, darzustellen. Es entstehen beim Eintragen von Baryumsuperoxyd in wässerige Flusssäure oder Kieselflusssäure unlösliches Fluorbaryum oder Kieselfluorbaryum, von denen die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds durch Decantiren oder Filtriren zu trennen ist. Flusssäure wird Niemand versucht haben, schon der Gefässe wegen, aber auch die Kieselflusssäure hat Schönbein ungeeignet gefunden; es bleibt viel Kieselfluorbaryum in Lösung und dass ausgeschiedene Kieselfluorbaryum hält Wasserstoffsuperoxyd hartnäckig zurück [1]).

Auch aus den Superoxyden des Kaliums und Natriums lässt sich Wasserstoffsuperoxyd erhalten (Schönbein [2]), Osann [3]). C. Hoffmann [4]) schmilzt Kalium in einem Porcellantiegel, leitet vermittelst eines Gebläses Luft auf die geschmolzene Masse und trägt das erhaltene an Kaliumsuperoxyd reiche Product in Kieselflusssäure oder Weinsäurelösung ein. Man erhält so rasch eine verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Das

1) J. pr. Chem. 80, 280. — 2) J. pr. Chem. 77, 263. — 3) Chem. Centralbl. 1862, 97. — 4) Ann. Chem. Pharm. 136, 188.

Kalium scheidet sich als schwer lösliches Kieselfluorkalium (K_2SiFl_6) oder saures weinsaures Kalium (Weinstein $C_4H_5KO_6$) aus.

Um die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung von Wasserstoffsuperoxyd concentrirter zu machen, bringt man dieselbe unter die Glocke der Luftpumpe, über eine Schale mit concentrirter Schwefelsäure. Sollten sich während des Concentrirens Flocken ausscheiden, welche die Entwickelung von Sauerstoffgas veranlassen, so muss man die Lösung davon abgiessen oder abhebern. Ist die Lösung ein wenig sauer von Schwefelsäure, so ist es möglich, dieselbe weiter zu concentriren, als wenn dieselbe völlig neutral ist. Nach Thénard resultirt endlich eine syrupdicke Flüssigkeit von 1·453 specif. Gewicht, welche bei — 30° noch nicht gefriert. Diese Flüssigkeit gilt meistens als das Wasserstoffsuperoxyd, ist aber wohl nur eine höchst concentrirte Lösung. Sie soll im Vacuum unverändert verdampfen.

Die concentrirten Lösungen des Wasserstoffsuperoxyds müssen in Eis aufbewahrt werden, sind aber auch dann nicht vor allmäliger Zersetzung geschützt. Bei 20° zeigt sich lebhaftere Gasentwickelung und bei höherer Temperatur erfolgt die Zersetzung sehr schnell. Wird die höchst concentrirte Lösung rasch auf 100° erhitzt, so veranlasst die plötzliche Entwickelung von Sauerstoff Explosion. Ein Volum Wasserstoffsuperoxyd gibt nach Thénard 475 Vol. Sauerstoff bei 14° und 760 mm Druck. Verdünnung mit Wasser macht das Superoxyd beständiger, und in sehr verdünnten Lösungen findet man selbst nach dem Aufkochen und nach anhaltendem Erhitzen noch Superoxyd. Es geht dabei etwas Superoxyd mit den Wasserdämpfen unverändert über. Säuren erhöhen die Beständigkeit noch mehr, während Alkalien die entgegengesetzte Wirkung ausüben. Bei der Aufbewahrung in Glas fördert schon die alkalische Reaction des Glases die Zersetzung; man mischt deshalb den Lösungen, welche man aufbewahren will, einige Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure zu. Nach R. Böttger[1]) lässt sich dagegen auch absolut säurefreies Wasserstoffsuperoxyd, selbst in mit gewöhnlichen Korkstopfen verschlossenen Gläsern, wochen-, ja monatelang aufbewahren.

Durch den galvanischen Strom zerfällt das Wasserstoffsuperoxyd wie das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, nur dass die Menge des letzteren mehr beträgt als beim Wasser.

Die sehr concentrirte Lösung des Superoxyds gefriert nicht, in verdünnten Lösungen bildet sich, nach Schönbein, Eis, das keine Spur von Superoxyd enthält, was nach demselben ein bequemes Mittel abgibt, verdünnte Lösungen zu concentriren [2]).

Verdünnte Lösungen des Superoxyds sind geruchlos, die concentrirteste soll, nach Thénard, einen eigenthümlichen Geruch haben. Der Geschmack des Superoxyds ist herbe und bitter, selbst bei grosser Verdünnung noch bemerkbar. Concentrirte Lösungen machen die Zunge

[1]) Dingl. pol. Journ. **209**, 157.

[2]) Otto bemerkt hierbei in der vorhergehenden Auflage: Ich habe in diesen Tagen eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in einer Kältemischung ausfrieren lassen, allerdings ohne zu rühren, was Schönbein vorschreibt, und das Eis bis auf den letzten Antheil noch reich an Superoxyd gefunden. Wahrscheinlich ist das Verfahren nur für sehr verdünnte Lösungen anwendbar.

weiss, verdicken den Speichel und erzeugen auf der Haut einen weissen Flecken.

Es geht schon aus der Bereitungsweise des Superoxyds hervor, dass es in Wasser in jedem Verhältnisse löslich ist; auch mit Weingeist lassen sich die Lösungen mischen, das Superoxyd wirkt aber allmälig zersetzend auf den Alkohol. Bemerkenswerth ist, dass Aether merkliche Mengen des Superoxyds löst. Schüttelt man eine wässerige Lösung des Superoxyds mit Aether, so geht Superoxyd in diesen über. Es hält sich lange in der Aetherlösung und wird selbst bei der Destillation derselben nicht vollständig zersetzt, sondern destillirt theilweis mit über. Schüttelt man die Aetherlösung mit dem vierfachen Volumen Wasser, so nimmt dies aber, neben Aether, das Superoxyd auf, und noch rascher entzieht alkalisches Wasser dem Aether das Superoxyd (Schönbein) [1]).

Die Formel des Wasserstoffsuperoxyds ist, wie schon gesagt, H_2O_2. Es lässt sich als ein Wasser betrachten, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe Hydroxyl versetzt ist,

$$H.O.H \qquad H.O.(OH)$$

d. h. es ist in dem Wasserstoffsuperoxyd ein Atom Sauerstoff mit einem andern Atom Sauerstoff, und jedes derselben noch mit einem Atom Wasserstoff verbunden. Die Constitution des Wasserstoffsuperoxyds wird daher durch die Formel:

$$H - O - O - H$$

ausgedrückt. Von dieser gegenseitigen Bindung zweier Sauerstoffatome rührt auch die Unbeständigkeit des Superoxyds her: alle Verbindungen, bei denen sicher nachgewiesen, dass Sauerstoff mit Sauerstoff verbunden, zerfallen leicht.

Bei dem Zerfallen des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff wird Wärme entwickelt [2]), ebenso wie dies beim Zerfallen des Ozons der Fall ist, und zwar werden 21480 Wärmeeinheiten (für 1 Molecül) frei. Diese sind also auch bei der Bildung des Superoxyds nöthig. Bei der Bildung von 1 Molecül Baryumsuperoxyd (aus BaO und O) werden 12100 Wärmeeinheiten frei und die Umwandlungswärme des Baryumsuperoxyds in gelöstes Chlorbaryum beträgt 22000 Wärmeeinheiten, ist also grösser als die bei der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd absorbirte Wärmemenge.

Das Wasserstoffsuperoxyd ist die sauerstoffreichste chemische Verbindung; es enthält 94 Procent Sauerstoff. Da die Hälfte dieses Sauerstoffs sehr lose gebunden ist, so gibt es diese leicht an oxydirbare Körper ab, so wirkt es kräftig oxydirend. Die edlen Metalle ausgenommen, oxydirt es wohl alle Metalle, und auch manche Nichtmetalle werden dadurch oxydirt, z. B. Selen, Arsen. Es verwandelt niedrigere Oxydationsstufen in höhere, z. B. arsenige Säure in Arsensäure, phosphorige Säure in Phosphorsäure, Baryt und Kalk in Superoxyd, Eisenoxydulsalze in Eisenoxydsalze u. s. w. Es scheidet aus Schwefelwasserstoff Schwefel ab, indem es

[1]) J. pr. Chem. 78. 92.

[2]) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) 6, 209. Vergl. auch über die Thermochemie des Sauerstoffmolecüls Th. Fairley, Chem. Soc. J. (2) 31, 1.

den Wasserstoff oxydirt, in gleicher Weise aus Jodwasserstoff Jod, aus Chlorwasserstoff Chlor (Carius, Lenssen).

$$H_2O_2 + H_2S = 2H_2O + S$$

$$H_2O_2 + 2HJ = 2H_2O + J_2 \text{ u. s. w.}$$

Es wirkt oxydirend auf organische Stoffe, zerstört z. B. Farbstoffe (es bleicht), so Lackmus, Indigo u. s. w. [1]), entfärbt Blut.

Während also viele Körper das Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, indem sie sich ein Atom Sauerstoff desselben aneignen, dadurch oxydirt werden, bewirken andere Körper in ganz anderer Weise eine Zersetzung des Superoxyds. Manche Körper zerlegen nämlich das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff, ohne dass sie selbst dabei eine Veränderung erleiden. Vor Allen ist hier das Platin zu nennen; bringt man dies Metall, in fein zertheiltem Zustande (Platinmohr), in eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so entwickelt es Sauerstoffgas aus diesem, bleibt aber selbst ganz unverändert. Ist die Lösung des Superoxyds nicht zu verdünnt, so zeigt sich die Gasentwickelung als lebhaftes Aufbrausen. Tropft man eine concentrirte Lösung des Superoxyds auf Platinmohr, so tritt Explosion ein, die von Wärmeentwickelung und oft sogar mit im Dunkeln zu bemerkender Lichtentwickelung begleitet ist. Ganz dasselbe Verhalten gegen das Superoxyd zeigen die übrigen edlen Metalle, so Gold und Silber. Aber auch manche Oxyde wirken in gleicher Weise zerlegend, sie veranlassen Gasentwickelung, bleiben aber selbst unverändert; es reicht aus, das Mangansuperoxyd (Braunstein) als ein solches Oxyd zu nennen. Ferner äussern Kohle und verschiedene organische Verbindungen diese Wirkung, besonders Blutfibrin (Faserstoff des Bluts), Blutkörperchen, Kleber, während andere, diesen nahe stehende Verbindungen, wie Eiweiss, die Wirkung nicht haben. Zeigt sich auch bei den fraglichen organischen Körpern der oxydirende Einfluss des Wasserstoffsuperoxyds auf dieselben, so ist doch die Menge, welche oxydirt, zersetzt wird, ausserordentlich gering im Verhältniss zur Menge des Wasserstoffsuperoxyds, welche von denselben Zersetzung erleidet.

Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch die fraglichen Körper veranlasste Berzelius, die Contact-Substanzen und die katalytische Kraft in die Chemie einzuführen, zu sagen, dass es Körper gebe, welche durch nichts weiter, als durch ihre Gegenwart, Zersetzungen zu bewerkstelligen vermöchten. Wie man die katalytische Wirkung dieser Körper auf das Superoxyd jetzt erklärt, wird sich unten zeigen.

Nicht minder interessant ist, dass manche Oxyde und Sauerstoffsäuren das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff zerlegen und gleichzeitig ihren Sauerstoff ganz oder theilweis ebenfalls entlassen, also ebenfalls zerlegt werden. Bringt man z. B. Silberoxyd in eine nicht zu verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so erfolgt lebhaftes Aufbrausen von entweichendem Sauerstoffgase. Dies Sauerstoffgas kommt nicht allein vom Wasserstoffsuperoxyde, sondern auch vom Silberoxyde, denn dies wird zu Silber reducirt.

$$Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + O_2.$$

[1]) Chevreul, J. pr. Chem. 88, 440.

Ganz gleich wirken Goldoxyd, Quecksilberoxyd. — Bleisuperoxyd in die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds gebracht, veranlasst ebenfalls Zersetzung und gibt dabei zugleich die Hälfte seines eigenen Sauerstoffs ab, wird zu Bleioxyd.

$$PbO_2 + H_2O_2 = PbO + H_2O + O_2.$$

Wir haben oben gesehen, dass Mangansuperoxyd das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, ohne selbst zersetzt zu werden; ist aber eine Säure vorhanden, macht man die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds mit Schwefelsäure oder Salzsäure sauer, so entlässt auch das Mangansuperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs und es entsteht ein Manganoxydulsalz.

$$MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2H_2O + O_2.$$

Giesst man in eine angesäuerte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd eine Lösung von übermangansaurem Kalium, so verschwindet die prächtig rothe Farbe der letzteren Lösung so lange, bis alles Superoxyd zersetzt ist; die farblose Lösung enthält ein Manganoxydulsalz. Der Sauerstoff, welcher entweicht, rührt also wiederum theils von dem Wasserstoffsuperoxyde her, theils von der Uebermangansäure.

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2.$$

Lässt man nach P. Thénard [1]) Wasserstoffsuperoxyd und übermangansaures Kalium bei niedriger Temperatur auf einander einwirken, so findet zwar Entfärbung statt, der Sauerstoff entweicht aber erst bei gewöhnlicher Temperatur.

Es waren zuerst Wöhler und Geuther, dann Aschoff [2]), welche ermittelten, dass bei diesen Zersetzungen das Wasserstoffsuperoxd und das Metalloxyd (resp. die Säure) stets äquivalente Mengen von Sauerstoff verlieren, dass die Hälfte des entweichenden Sauerstoffgases vom Wasserstoffsuperoxyde, die andere Hälfte von dem anderen Oxyde herrühre.

Der oxydirenden Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds steht also eine desoxydirende, reducirende, Wirkung desselben gegenüber. Wie man sagt, Wasserstoffsuperoxyd oxydirt Zink, Cadmium u. s. w., so kann man sagen, Wasserstoffsuperoxyd desoxydirt Bleisuperoxyd, Uebermangansäure, reducirt Silberoxyd u. s. w. Schönbein erklärte diese reducirende Wirkung dadurch, dass er annahm, das Wasserstoffsuperoxyd enthalte ein Atom Sauerstoff im positiv-activen Zustande, er bezeichnete es mit $H_2O\oplus$. Kommt dieses nun mit einem Ozonid, also einer Verbindung, welche den Sauerstoff, oder einen Theil desselben, im negativ-activen Zustand enthält, zusammen, so gleichen sich der negativ-active und der positiv-active Sauerstoff zu indifferenten, inactiven Sauerstoff aus

$$(\oplus + \ominus = O_2).$$

Danach gehen die angegebenen Umsetzungen nach den Gleichungen vor sich:

$$H_2O\oplus + Ag_2\ominus = H_2O + Ag_2 + O_2$$
$$H_2O\oplus + PbO\ominus = H_2O + PbO + O_2 \text{ u. s. w.}$$

1) Compt. rend. 75, 177.
2) Ann. Chem. Pharm. 91, 127; Aschoff, Journ. pr. Chem. 81, 401.

Auch Ozon reducirt unter Sauerstoffentwickelung das Wasserstoffsuperoxyd:

$$H_2O\oplus + \ominus = H_2O + O_2.$$

Diese Erklärung ist durch den Nachweis der Nichtexistenz des positiv-activen Sauerstoffs, des Antozons gefallen. Nach unseren jetzigen Anschauungen ist es aber nicht schwer, eine andere, völlig befriedigende Erklärung für diese Erscheinungen zu geben. In dem Molecül Sauerstoff sind wie früher gezeigt zwei Atome Sauerstoff mit einander verbunden. In dem Wasserstoffsuperoxyd ist das eine Atom Sauerstoff nur lose gebunden, wie ja daraus hervorgeht dass das Wasserstoffsuperoxyd so leicht in Wasser und Sauerstoff zerfällt, in dem Silberoxyd, dem Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd ist aber ebenfalls der Sauerstoff oder ein Theil desselben sehr lose gebunden. Silberoxyd zerfällt beim Erhitzen in Sauerstoff und metallisches Silber, Bleisuperoxyd in Sauerstoff und Bleioxyd, Mangansuperoxyd und Schwefelsäure geben Sauerstoff und Mangansulfat. Kommen nun Wasserstoffsuperoxyd und die genannten Verbindungen zusammen, so ist die Anziehung eines Theils des Sauerstoffs des Superoxyds zu einem Theil des Sauerstoffs der Verbindungen grösser, als die Anziehung dieses Sauerstoffs innerhalb der genannten Körper, die betreffenden Sauerstoffatome verbinden sich daher mit einander, es entstehen Molecüle Sauerstoff, d. h. freier Sauerstoff.

Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd überwiegt also die Anziehung des einen Atoms Sauerstoff des Silberoxyds zu einem Atom Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds die Anziehung dieser Sauerstoffatome in ihren Verbindungen, so dass ein Molecül Sauerstoff, metallisches Silber und Wasser entstehen:

$$Ag_2\,\underline{|O + O|}\,OH_2 = Ag_2 + O{=}O + OH_2.$$

Dem entsprechend erfolgt die Einwirkung von Ozon auf Wasserstoffnach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} O \\ / \quad \backslash \\ O - O \end{array} + H_2O_2 = 2\,O{=}O + H_2O.$$

Die katalysirende Wirkung, welche Platin, Kohle, Blutfibrin auf Wasserstoffsuperoxyd ausüben (siehe oben), ist schwer zu erklären. Schönbein nahm an, dass diese Körper die Fähigkeit besässen, den positiv-activen Sauerstoff des Superoxyds, das Autozon, in negativ-activen, in Ozon, umzuwandeln, welcher sich dann mit dem noch unveränderten positiv-activen Sauerstoff zu gewöhnlichem Sauerstoff ausgleichen sollte. Nach Liebig [1]) findet diese Zersetzung in der Eigenschaft pulvriger oder erdiger Körper, die Gasentwicklung zu befördern, ihre Erklärung. Bunsen [2]) nimmt, gestützt auf die Entzündungstemperatur (vergl. S. 142) zweier mit einander verbindbarer Gase, die durch ein indifferentes Gas verdünnt sind, an, dass im Allgemeinen die chemische Verwandtschaft die Resultirende der Anziehungskräfte ist, welche von allen im Bereiche der chemischen Action vorhandenen Molecüle ausgeübt werden, mögen diese Molecüle an den

[1]) Ann. Chem. Pharm. 2, 22.
[2]) Gasometr. Methoden 267.

chemischen Verbindungen theilnehmen oder nicht, und dass die Elemente des Wasserstoffsuperoxyds wohl in der Anziehungssphäre von Wasseratomen, nicht aber in der von Braunstein oder Platinatomen verbindbar sind. Danach kann der Umstand, dass eine kleine Menge Platin eine unbegrenzte Menge Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen vermag, nicht auffallen. Denn wo ein Stück Platin Wasserstoffsuperoxyd berührt, schwächt es in der zunächst angrenzenden Schicht die Verwandtschaft so sehr, dass das Superoxyd in dieser Schicht, und zwar nur in dieser, zu Wasser und Sauerstoff zerfällt. Damit ist die chemische Wirkung des Platins erschöpft; erst wenn die gebildeten Zersetzungsproducte durch fremde Kräfte, durch Schwere, durch Cappillarität, durch Expansivkraft u. s. w., entfernt und durch diese fremden Kräfte andere Wasserstoffsuperoxydtheile an die Platinoberfläche gebracht sind, wiederholt sich der anfängliche Zersetzungsprocess [1]).

Nach Th. Fairley [2]) werden Gold, Silber, Platin von Chlorwasserstoffsäure (Silber auch von Schwefelsäure), welche mit etwas Wasserstoffsuperoxyd versetzt ist, leicht gelöst, ebenso Quecksilber, Kupfer und andere Metalle und zwar ohne Gasentwicklung. Auch eine zehnprocentige mit 5 Proc. H_2O_2 versetzte Lösung von Natriumhyposulfit löst nach ihm Silber und wasserstoffsuperoxydhaltiges Eisenchlorid Gold. Die katalytische Wirkung der Metalle erklärt Fairley so, dass das Metall zuerst oxydirt werde und das Oxyd sich dann mit weiterem Wasserstoffsuperoxyd zu Metall, Wasser und Sauerstoff umsetze.

Schönbein nahm an, dass der bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds frei werdende Sauerstoff antozonhaltig sei, A. Riche [3]) fand den durch Zersetzung des Superoxyds mit Vitriolöl erhaltenen Sauerstoff reich an Ozon, den durch Zersetzung mit Alkali erhaltenen nicht. Viele Reactionen sprechen dafür, dass sich allerdings bei dem Zerfallen des Wasserstoffsuperoxyds Ozon bildet. Eine weingeistige Lösung von Guajacharz (Guajactinctur) z. B. wird nicht durch Wasserstoffsuperoxyd gebläut, aber durch Ozon; gibt man nun zu der Guajactinctur etwas Wasserstoffsuperoxyd und setzt man dann ein wenig Platinmohr, oder Blutkörperchen, oder einen anderen der katalysirenden Körper hinzu, so tritt augenblicklich Bläuung ein [4]). Die blaue, verdünnte Lösung von Indigo in concentrirter Schwefelsäure (Indigolösung) wird durch Wasserstoffsuperoxyd nur sehr langsam entfärbt; mischt man aber der mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten Indigolösung einen katalysirenden Körper bei, so verschwindet die blaue Färbung sehr rasch, wie durch Ozon. — Wasserstoffsuperoxyd wirkt nur sehr langlam zersetzend auf Jodkalium, während Ozon aus dem Salze sogleich Jod abscheidet, indem es das Kalium oxydirt; gibt man zu einer mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten Lösung von Jodkalium Platinmohr, Blutkörperchen u. s. w., so wird augenblicklich Jod aus dem Jodkalium frei. Für freies Jod haben wir bekanntlich im Stärkekleister ein höchst empfindliches Erkennungsmittel; mischt man der Jod-

[1]) Bezüglich der (ziemlich gegenstandslosen) Erklärungen von Brodie (Phil. Trans. 1850, 2, 759; Lond. R. Soc. Proc. **11**, 442) und von Weltzien (Ann. Chem. Pharm. **138**, 129) müssen wir auf die Abhandlungen verweisen.

[2]) Chem. Soc. J. (2) **31**, 1 u. 125, zum Theil auch schon von Schönbein beobachtet. — [3]) Bull. soc. chim. séance du 11 Mai 1860. — [4]) J. pr. Chem. **89**, 323.

kaliumlösung etwas Stärkekleister bei, so zeigt sich auf Zusatz des Platins, der Blutkörperchen u. s. w. sofort die tiefblaue Farbe der Jodstärke.

Setzt man einige Tropfen einer Lösung von basisch essigsaurem Blei (Bleiessig) zu einer nicht zu verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht ein brauner Niederschlag von Bleisuperoxyd, derselbe verschwindet aber sofort wieder, indem unter Sauerstoffentwickelung weisses Bleioxydhydrat entsteht. Wurde der Lösung des Wasserstoffsuperoxyds etwas jodkaliumhaltiger Stärkekleister zugesetzt, so gibt sich das Entstehen des Bleisuperoxyds durch Blauwerden der Flüssigkeit zu erkennen. — Auf gleiche Weise veranlasst eine Lösung von Ferrosulfat die Bildung von blauer Jodstärke in der mit jodkaliumhaltigem Kleister versetzten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd. Das Ferrosulfat wird dabei zu Ferrisulfat oxydirt. Vielleicht werden alle diese Erscheinungen aber auch nur durch nascirenden Sauerstoff, nicht durch ozonisirten bedingt.

Der eben besprochenen oxydirenden Wirkung, welche Wasserstoffsuperoxyd auf Eisenoxydulsalz ausübt, steht die desoxydirende Wirkung des Superoxyds auf Eisenoxydsalze gegenüber. Mischt man die Lösung eines Eisenoxydsalzes mit der Lösung von rothem Blutlaugensalz (Kalium-Eisencyanid), so entsteht eine braune Flüssigkeit, fügt man dann eine säurefreie Lösung von Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so scheidet sich sogleich Berlinerblau aus, in Folge davon, dass das Eisenoxydsalz unter Entwickelung von Sauerstoff zu Eisenoxydulsalz desoxydirt wird.

Je nach den Umständen kann also das Wasserstoffsuperoxyd oxydirend und desoxydirend wirken. Wodurch die Richtung der Wirkung bestimmt wird, lässt sich durchaus nicht in allen Fällen sagen, häufig hängt dieselbe von der sauren oder alkalischen Beschaffenheit, oder dem Verdünnungsgrade der betreffenden Lösung ab. Gibt man zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd eine Lösung von Chromsäure oder, was dasselbe, von zweifach-chromsaurem Kalium, so färbt sich die Lösung schön blau, was man der Bildung von Ueberchromsäure, also einer Oxydation zuschreibt, allmälig aber verschwindet diese Färbung, stellt sich die grüne Färbung einer Chromoxydsalz-Lösung ein, erfolgt also Desoxydation, natürlich unter Entwickelung von freiem Sauerstoff. Dass die Schwefelsäure (oder eine andere Säure) die Desoxydation bis zu Chromoxyd, einer Base, bedingt, geht daraus hervor, dass nur Desoxydation bis zu unlöslichem braunen oder gelben chromsauren Chrom erfolgt, wenn schwefelsäurefreie Chromsäure zu einer nicht sauren Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gegeben wird [1]). — Gibt man zu einer alkalischen Lösung von Chromoxyd (Lösung von Chromoxydhydrat in Kalilauge) Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht eine gelbe Lösung von chromsaurem Kalium. Während also das Wasserstoffsuperoxyd in saurer Flüssigkeit die Chromsäure zu Chromoxyd desoxydirt, oxydirt dasselbe in alkalischer Flüssigkeit das Chromoxyd zu Chromsäure. So wirkt im Allgemeinen das Wasserstoffsuperoxyd desoxydirend auf Säuren, welche in saurer Lösung Neigung haben, Sauerstoff abzugeben, um basische Oxyde zu bilden, die sich mit den vorhandenen Säuren verbinden; oxydirend auf Oxyde, welche

[1]) Schönbein, J. pr. Chem. 70, 257; Aschoff, ebend. 81, 401.

in alkalischer Lösung begierig sind, Sauerstoff aufzunehmen, um sich in Säuren zu verwandeln (Lenssen [1]).

Es ist oben, als von den oxydirenden Wirkungen des Wasserstoffsuperoxyds die Rede war, gesagt worden, dass das Superoxyd aus Jodwasserstoffsäure Jod ausscheide. Es muss also den Wasserstoff der Wasserstoffsäure oxydiren. Uebergiesst man aber fein zertheiltes Jod mit Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht unter Entwickelung von Sauerstoffgas eine Lösung von Jodwasserstoffsäure, aus welcher das noch vorhandene freie Jod durch Erhitzen entfernt werden kann. Das Jod muss also dem Wasserstoffsuperoxyde Wasserstoff entziehen.

$$J_2 + H_2O_2 = 2HJ + O_2.$$

Diese entgegengesetzten Wirkungsweisen des Wasserstoffsuperoxyds erklären sich daraus, dass in stark verdünnten Lösungen Jodwasserstoffsäure und Wasserstoffsuperoxyd neben einander bestehen können, während in concentrirten Lösungen die genannten Substanzen sofort aufeinander wirken. Schönbein glaubte annehmen zu müssen, dass das Jod ein sauerstoffhaltiger Körper sei, nämlich die sauerstoffreichere Sauerstoffverbindung eines unbekannten Elementes, dessen sauerstoffärmere Verbindung das sei, was wir Jodwasserstoffsäure nennen. Beim Zusammentreffen von Jod und Wasserstoffsuperoxyd gleiche sich dann der in jenem als Ozon vorhandene Antheil Sauerstoff mit dem Antozon des letzteren zu inactiven Sauerstoff aus, während bei der Zersetzung der Jodwasserstoffsäure umgekehrt Oxydation jener zu Jod erfolge.

Wir wissen, dass beim Eintragen von Jod in Kalilauge Jodkalium und jodsaures Kalium entstehen, dass überhaupt beim Zusammenbringen von alkalischen Laugen und Jod, Jodmetalle und jodsaures Metall gebildet werden. Gibt man nun aber zu Kalilauge (Natronlauge u. s. w.) Wasserstoffsuperoxyd und trägt man dann Jod ein, so findet augenblicklich stürmische Entwickelung von Sauerstoff statt und die Flüssigkeit enthält nur Jodkalium, kein jodsaures Kalium. Man kann annehmen, dass auch hier, durch Einwirkung des Jods auf das Kali, zuerst Jodkalium und jodsaures Kalium entstehen, dass aber das jodsaure Kalium und das Wasserstoffsuperoxyd sich sogleich zersetzen in Jodkalium, inactiven Sauerstoff und Wasser.

$$6J + 6KOH = 5JK + KJO_3 + 3H_2O$$
$$KJO_3 + 3H_2O_2 = KJ + 3H_2O + 3O_2.$$

Ebenso wird auch eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium durch Wasserstoffsuperoxyd sogleich zu Chlornatrium reducirt.

$$NaClO + H_2O_2 = NaCl + H_2O + O_2.$$

Setzt man nach Th. Fairley [2]) Wasserstoffsuperoxyd (mit 2·45 Proc. H_2O_2) zu einem grossen Ueberschuss von Chlorwasser, so wird das Chlor zu unterchloriger Säure oxydirt: $Cl_2 + H_2O_2 = 2HClO$, während bei Anwendung von viel Wasserstoffsuperoxyd Salzsäure und freier Sauerstoff entstehen, indem die gebildete unterchlorige Säure wieder reducirt wird:

$$HClO + H_2O_2 = HCl + H_2O + O_2.$$

[1]) J. pr. Chem. 81, 278.

[2]) Report of the 44 meeting of the British association etc. S. 57 u. 58. — Jahresber. f. Chem. 1874, 210.

Schon beim Ozon ist angegeben, dass bei der Elektrolyse schwefelsäurehaltigen Wassers sich Wasserstoffsuperoxyd bildet [1]). Diese Bildung wird durch grösseren Säuregehalt und niedrige Temperatur der Flüssigkeit begünstigt und durch Anwendung einer Säure von höchstens 1·1 specif. Gewicht beinahe, durch Erwärmen über 60° bei geringem Schwefelsäurezusatz ganz verhindert [2]). Auch kleine Polflächen und starke Ströme begünstigen die Bildung des Superoxyds. Ozon oxydirt das Wasser direct niemals zu Wasserstoffsuperoxyd, auch nicht bei Gegenwart von Stickstoff. Wasserstoffsuperoxyd entsteht aber durch Einwirkung von Ozon auf wässriges Ammoniak, neben salpetrigsaurem Ammonium [3]):

$$2\,NH_3 + 4\,O_3 = NH_4NO_2 + H_2O_2 + 4\,O_2.$$

Bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak setzt sich das Wasserstoffsuperoxyd mit diesem zu salpetrige Säure resp. salpetrigsaurem Ammonium um [4]):

$$4\,NH_3 + 6\,H_2O_2 = 2\,NH_4NO_2 + 8\,H_2O.$$

Wasserstoffsuperoxyd entsteht auch neben Ozon bei vielen Oxydationen. Lässt man Phosphorstangen, theilweis mit Wasser bedeckt, in einer Flasche sich langsam oxydiren, wie es zur Bereitung von ozonhaltiger Luft geschieht, so kommt Wasserstoffsuperoxyd in das Wasser (S. 77). — Schüttelt man oxydirbare Metalle, fein zertheilt, als Feilspähne oder Drehspähne, oder pulverige Amalgame derselben, mit etwas Wasser in einer lufthaltigen Flasche, so zeigt sich sehr bald Wasserstoffsuperoxyd im Wasser. Angesäuertes Wasser fördert die Bildung des Superoxyds bei denjenigen Metallen, welche sich in basische Oxyde verwandeln, weil die Säure durch stetige Wegnahme der Oxydschicht die Oxydation fördert. — Aether, in lufthaltigen Gefässen aufbewahrt, wird wasserstoffsuperoxydhaltig; Gerbsäure, Gallussäure, Indigweiss, wenn sie sich in alkalischen Lösungen durch den Sauerstoff der Luft oxydiren, organische Stoffe, wenn sie verwesen, geben Veranlassung zur Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd (siehe unten).

Auch wenn ein Gemisch von Terpentinöl und Wasser dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, entsteht neben Ozon Wasserstoffsuperoxyd (Schönbein [5]), Radenowitsch [6])), nach Ed. Schaer [7]) auch bei Destillation von Terpentinöl, Wachholderöl, Citronenöl und anderen Terebenen mit Wasserdämpfen in einem relativ grossen Luftvolum bei Abhaltung von directem Lichte. Sowohl das Destillat, als auch der Destillationsrückstand enthalten Wasserstoffsuperoxyd. Nach C. T. Kingzett [8]) bildet sich hierbei aus den Terebenen ($C_{10}H_{16}$) zunächst ein Körper $C_{10}H_{14}O_4$, welcher mit Wasser in Wasserstoffsuperoxyd und Camphersäure zerfällt:

$$C_{10}H_{14}O_4 + 2\,H_2O = H_2O_2 + C_{10}H_{16}O_4.$$

Schönbein [9]) gibt an, dass sich auch bei Abwesenheit von Wasser aus vielen organischen Substanzen wie (wasserfreien) Methylalkohol, Aethyl-

[1]) Meidinger, Ann. Chem. Pharm. **88**, 57. — [2]) Bunsen, Pogg. Ann. **91**, 621. — [3]) Carius, Ann. Chem. Pharm. **174**, 31. — [4]) Weith und Weber, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 17, 45. — [5]) J. pr. Chem. **99**, 11. — [6]) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1208 (Corresp.). — [7]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1866, 347. — [8]) Chem. Soc. J. (2) **13**, 210. — [9]) J. pr. Chem. **98**, 257.

und Amylalkohol, Aceton, Aether bei langsamer Oxydation im directen Sonnenlicht Wasserstoffsuperoxyd bildet, indem diese Substanzen zugleich eine saure Reaction annehmen.

Gibt man nach H. Struve[1]) in eine flache Schale eine verdünnte Lösung von Pyrogallussäure, stellt dieselbe in eine grössere flache Schale von Glas und setzt sie nach Ueberdeckung mit einer Glasglocke der directen Einwirkung des Tageslichtes und des Sonnenlichtes aus, so lässt sich in den verdunsteten und an den Wänden der Glasglocke condensirten Wasserdämpfen die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd (und salpetrigsaurem Ammonium) nachweisen. Diese Reaction tritt schneller ein, wenn man der Lösung der Pyrogallussäure kleine Quantitäten von Gummi oder von Blutfarbstoff hinzugibt. Auch bei Anwendung einer Lösung von Jodkalium (nicht von Bromkalium, Chlorkalium oder Chlornatrium) oder wenn man Streifen von Zinkblech über das Schälchen mit Wasser legt, oder Bittermandelöl in letzteres hineinbringt, enthalten die condensirten Wasserdämpfe Wasserstoffsuperoxyd. Hat man zu der Pyrogallussäure Kalilauge hinzugesetzt, so bildet sich kein Wasserstoffsuperoxyd, sondern nur salpetrigsaures Ammonium.

Wie viel Wasserstoffsuperoxyd bei Oxydationen sich zeigt und sich erhält, ist davon abhängig, wie viel davon unter den betreffenden Umständen entstehen und bestehen kann. Einige Beispiele werden ersehen lassen, was auf die Menge des auftretenden Superoxyds von Einfluss ist. Die langsame Oxydation von Zink und Blei, bei Gegenwart von Wasser auf oben angegebene Weise bewerkstelligt, liefert mehr Superoxyd als die langsame Oxydation des Phosphors; weshalb? An der Oxydation des Phosphors nimmt das entstehende Superoxyd kräftig Theil, der Phosphor wird weniger durch das Ozon, als durch das Superoxyd oxydirt, daher kann nicht viel des Superoxyds übrig bleiben. Bei der Oxydation der Metalle ist vorzugsweise das Ozon, weniger das Wasserstoffsuperoxyd thätig, dies bleibt daher zum grössten Theile unzersetzt. Würde nicht bei der Oxydation des Phosphors das entstandene Wasserstoffsuperoxyd zu dem Oxydationsprocesse verwandt, so könnte dieser Process nicht eine Quelle von Ozon sein, denn Ozon und Wasserstoffsuperoxyd vermögen nur in grosser Verdünnung neben einander zu bestehen, und ebenso könnte die Oxydation der Metalle keine Quelle von Wasserstoffsuperoxyd sein, würde nicht das Ozon rasch von den Metallen weggenommen. Je mehr also freies Ozon bei einer Oxydation auftritt, desto weniger Wasserstoffsuperoxyd zeigt sich. — Es ist oben bemerkt worden, dass bei der fraglichen langsamen Oxydation von Metallen, das Vorhandensein von Säure die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in der Regel fördere; das Eisen gehört zu den Metallen, welche eine Ausnahme machen. Schüttelt man Eisen mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser, so ist in dem Wasser keine Spur Wasserstoffsuperoxyd aufzufinden, weil das entstehende Ferrosulfat (schwefelsaures Eisenoxydul) durch Wasserstoffsuperoxyd in Ferrisulfat (schwefelsaures Eisenoxyd) verwandelt wird.

Erfolgen Oxydationen bei höherer Temperatur, so können sich nur geringe Mengen von Wasserstoffsuperoxyd erhalten, weil das Superoxyd bei höherer Temperatur nur in sehr verdünnten Lösungen bestehen kann.

[1]) Wien. Acad. Ber. (2. Abthl.) 68, 432.

Dass aber bei Oxydationen in höherer Temperatur Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, hat Schönbein [1]) dargethan. Schüttelt man Phosphor mit Luft und siedend heissem Wasser, so lässt sich in dem erkalteten Wasser das Superoxyd nachweisen. Eben so entsteht es, wenn die Oxydation von Gerbsäure, Indigweiss u. s. w. in siedendem alkalischen Wasser erfolgt. Bringt man eine Spirale von Platindraht erhitzt in eine Flasche, auf deren Boden sich Aether befindet, so erfolgt auf dem Platin eine langsame Verbrennung des Aethers und es kommt Wasserstoffsuperoxyd in den Aether. Selbst bei lebhaftem Verbrennen der Körper bildet sich Wasserstoffsuperoxyd.

Dass auch bei Oxydationen, wenn sie ohne erhebliche Steigerung der Temperatur vor sich gehen, doch verhältnissmässig nur verdünnte Lösungen des Wasserstoffsuperoxyds erhalten werden, ist darin begründet, dass das Superoxyd sich an der Oxydation betheiligt, und neben Ozon nicht in grösserer Menge bestehen kann, wie es schon oben hervorgehoben wurde. In manchen Fällen lassen sich indess Oxydationen so ausführen, dass eine Lösung des Superoxyds resultirt, concentrirt genug um brauchbar zu sein. Schüttelt man z. B. 100 g eines bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Bleiamalgams in einer Literflasche mit 200 g Wasser, das mit 2 g Schwefelsäure angesäuert ist, so zeigt sich schon nach 10 bis 12 Minuten das Wasser milchicht trübe, von entstandenem schwefelsauren Blei, und enthält dann Wasserstoffsuperoxyd genug, um durch alle Reagentien erkannt zu werden. Die Schwefelsäure ist durch Barytwasser zu beseitigen, wenn erforderlich. — Bringt man pulvriges Zinkamalgam locker in einen Glastrichter mit enger Ausflussmündung und lässt einen dünnen Strahl Wasser durch das Amalgam fliessen, so dass Wasser und Luft zugleich einwirken, so kommt Wasserstoffsuperoxyd in das Wasser und durch wiederholtes Aufgiessen lässt sich die Lösung bis zu einem gewissen Grade verstärken. Man bereitet das Amalgam, indem man 100 Gew.-Thle. Quecksilber und 100 Gew.-Thle. Zinkspähne in einem Becherglase mit schwefelsäurehaltigem oder salzsäurehaltigem Wasser übergiesst und umrührt und dann aus dem Amalgame die Säure durch Auswaschen entfernt. Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass dies Amalgam auch Wasserstoffsuperoxyd liefert, wenn man es mit etwas Wasser in einer lufthaltigen Flasche schüttelt. — Die durch langsames Verbrennen von Aetherdampf auf heissem Platin (oder erhitztem Bimsstein, Böttger) entstehende Aetherlösung des Wasserstoffsuperoxyds ist ohne weiteres anwendbar bei der Prüfung auf Chromsäure.

Durch Einwirkung der Chloride organischer Säuren auf Baryumsuperoxyd entstehen dem Wasserstoffsuperoxyd entsprechende organische Verbindungen. Lässt man z. B. Acetylchlorid $C_2H_3O . Cl$ (Chlorid der Essigsäure) auf Baryumsuperoxyd einwirken, so bildet sich Acetylhyperoxyd $(C_2H_3O)_2O_2$:

$$2 C_2H_3O . Cl + BaO_2 = (C_2H_3O_2)_2O_2 + BaCl_2.$$

Diese Reaction entspricht also vollständig der Bildung des Wasserstoffsuperoxyds aus Baryumsuperoxyd und Salzsäure. Das Acetylhyperoxyd ist eine dicke in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die beim Erwärmen heftig explodirt. Das Benzoylhyperoxyd $(C_7H_5O)_2O_2$ bildet grosse Kry-

[1]) J. pr. Chem. 89, 14.

stalle, die sich bei 100° zersetzen. Diese Verbindungen sind also Wasserstoffsuperoxyd, in welchem der Wasserstoff durch organische Radicale ersetzt ist.

In der Natur findet sich das Wasserstoffsuperoxyd in sehr geringer Menge in der Luft, in etwas grösserer in den atmosphärischen Niederschlägen. Schönbein vermuthete schon lange die Gegenwart des Superoxyds in der Luft, aber G. Meissner gelang es erst 1863, dasselbe in frisch gefallenem Regen bei Gewittern nachzuweisen. A. Houzeau[1]) gelang es nicht, Wasserstoffsuperoxyd in zu verschiedenen Zeiten gefallenem Schnee aufzufinden. Fr. Goppelsröder[2]) dagegen betrachtete das Superoxyd als normalen Bestandtheil der atmosphärischen Niederschläge und Em. Schöne[3]) gelang es in neuester Zeit, dies überzeugend darzuthun. Er fand in den meisten bei Moskau gefallenen Regen und sehr häufig im Schnee Wasserstoffsuperoxyd. Unter 130 Proben Regenwasser fanden sich nur 4, bei denen es nicht gelang, Reactionen zu erhalten, jedoch nur deshalb, weil die Prüfung erst nach mehr als 12 Stunden mit ihnen angestellt werden konnte. Unter 29 Schneeproben waren jedoch 12, in denen die Gegenwart des Hyperoxyds nicht mit völliger Sicherheit constatirt werden konnte. Die Menge des Wasserstoffsuperoxyds in dem untersuchten Regen schwankte zwischen einem Fünfundzwanzigmillionstel und einem Millionstel oder zwischen 0·04 und 1 mg im Liter; nur in zwei Fällen wurde mehr, in einem davon erheblich mehr als 1 mg im Liter beobachtet. Der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd in einem Regen ist desto geringer, je kleiner die Tropfen sind, in denen er fällt. Nebel und die feinen Regen, die sich aus ihm entwickeln, die rieselnden Landregen, sind verhältnissmässig arm, Platzregen und grosstropfige sind vergleichsweise reich. Tritt nach längerem trockenem Wetter Regen ein, so ist der erste im Allgemeinen weniger reich, als der darauf folgende. Die Regen, welche der zur vollen Herrschaft gelangte Aequatorialstrom bringt, sind weit reicher an dem Superoxyd, als diejenigen, welche sowohl zur Zeit des Conflicts des Aequatorialstromes mit dem Polarstrom, als auch dann, wenn letzterer die Oberhand erhalten hat, fallen. Auch nehmen sowohl die absoluten als die relativen Mengen Wasserstoffsuperoxyd im Regen von der Zeit des Sommersolstitiums an bis derjenigen des Herbstäquinoctiums und darüber hinaus ab. Die Gewitterregen übertreffen nur in ihrem relativen Gehalt an Superoxyd die gewöhnlichen Regen. Die Menge, welche während vier Beobachtungsmonaten zum Erdboden gelangte, betrug im Ganzen 62·9 mg auf 1 qm. In natürlichem Thau und Reif fand Schöne niemals Wasserstoffsuperoxyd, wohl aber in künstlichem, auf einem durch Eis abgekühlten Glascylinder, niedergeschlagenen Thau. Der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd in diesem bei schönem Wetter bereiteten Thau oder Reif stand in ganz unverkennbarer Abhängigkeit von der Tages- und Jahreszeit. Des Nachts fanden sich in dem künstlichen Thau nur Spuren von Wasserstoffsuperoxyd, der Gehalt desselben stieg aber in dem Maasse, als die Sonne sich über dem Horizont erhob. Das tägliche Maximum fiel jedoch nicht mit dem höchsten Stande der Sonne zusammen, lag vielmehr während des

[1]) Compt. rend. **70**, 519. — [2]) J. pr. Chem. (2) **4**, 139 und 383; vergl. auch H. Struve, Zeitschr. analyt. Chem. **8**, 315; **11**, 28 und W. Schmidt, J. pr. Chem. **107**, 60. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1693.

Juli innerhalb der Nachmittagsstunden, zwischen 12 und 4 Uhr, wo es 0·4 mg H_2O_2 im Liter betragen kann. In dem Maasse, als die Tage kürzer werden, rückt das Maximum nach dem Abende vor. Die Menge Superoxyd im künstlichen Thau oder Reif ist ferner desto grösser, je höher die Temperatur, je weniger bewölkt der Himmel, je höher die absolute und je geringer gleichzeitig die relative Feuchtigkeit in der Atmosphäre ist. Ein Regen, gleichviel ob er von einem Gewitter begleitet ist oder nicht, erniedrigt sofort sehr erheblich die Menge des Superoxyds im künstlichen Thau. Aus Schöne's Berechnung ergibt sich, dass während der Beobachtungszeit durchschnittlich in 1 Liter Luft enthalten war 0·000 000000 407 g H_2O_2 oder 0·000 000 268 cbcm dampfförmiges H_2O_2. Die Ursache des Vorkommens von Wasserstoffsuperoxyd in der Natur beruht nach Carius[1]) in der Wechselwirkung von Ozon und Ammoniak, bei welcher sich, wie wir S. 253 sahen, salpetrigsaures Ammonium, Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoff bilden. Nach Schöne spielt bei der Bildung desselben das Sonnenlicht eine hervorragende Rolle.

Verreibt man den (dunkelblau gefärbten) Flussspath von Wölsendorf mit Wasser, so enthält dasselbe Wasserstoffsuperoxyd. Aus 5 g des Minerals erhält man 2·125 mg H_2O_2. Schönbein[2]) glaubte, dass in dem Mineral freies Antozon enthalten sei ($^1/_{5000}$). Es entwickelt beim Zerreiben einen eigenthümlichen, chlorähnlichen Geruch.

Nach J. Clermont[3]) findet sich Wasserstoffsuperoxyd in den Säften verschiedener Pflanzen (Tabak, Weinstock, verschiedene Latticharten), eine Angabe, welche von G. Bellucci[4]) mit Recht bezweifelt wird. Nach Schönbein[5]) kommt es auch in kleinen und wechselnden Mengen im menschlichen Harn (vergl. S. 261) vor.

Die technische Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds ist bis jetzt nur gering. Thénard hat es zur Restauration alter Oelgemälde und Zeichnungen vorgeschlagen und angewandt. Bleiweiss, welches auf alten Gemälden durch die allmälige Wirkung von Schwefelwasserstoff geschwärzt ist, wird durch verdünnte Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd in Sulfat verwandelt und dadurch in seiner ursprünglichen Farbe wieder hergestellt. Eine schöne Zeichnung von Rafael wurde auf diese Weise vollkommen gereinigt, ohne dass das Papier dabei litt. — Auch zum Bleichen dunkler Haare wird das Wasserstoffsuperoxyd verwandt; die Haare erhalten dadurch ein eigenthümliches Blond, welches zwischen Aschgrau und Hochgelb in der Mitte steht. Eine verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd wurde zuerst zu diesem Zweck von E. H. Thiellay in London als Geheimmittel unter dem Namen *Eau de fontaine de Jouvence*, *golden*, verkauft, bis A. v. Schrötter[6]) die Zusammensetzung der Flüssigkeit bekannt machte. Das Bleichmittel enthält etwa das sechsfache Volum an disponiblem Sauerstoff, so dass ein Fläschchen von 140 cbcm Inhalt, das zu 20 Francs verkauft wird, etwa 2·5 bis 4·0 g H_2O_2 in Lösung enthält. Trotz der Verdünnung der Lösung erfüllt dieselbe ihren Zweck innerhalb 4 bis 6 Tagen völlig und beweist dadurch die grosse Wirksamkeit des Wasserstoffsuperoxyds. Böttger[7]) hat, wie zu seiner Zeit Geiger[8]), das Wasserstoff-

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1482. — [2]) J. pr. Chem. **83**, 95. — [3]) Compt. rend. **80**, 1591. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 83. — [5]) J. pr. Chem. **92**, 168. — [6]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 980. — [7]) Polytechnisches Notizblatt 1873, 13. — [8]) Geiger, Handb. d. Pharm., 4. Aufl., bearb. von Liebig, **1**, 213.

superoxyd zur Aufnahme in den Arzneischatz empfohlen, für welchen es sich jedenfalls besser als Ozon oder gar Ozonwasser empfehlen würde. Auch zur Elfenbeinbleiche wäre vielleicht das Superoxyd zweckmässiger als Ozon[1]). Nach A. Smith[2]) wird es dazu benutzt, um den Photographien die letzten Reste von Natriumhyposulfit zu entziehen, welche die Bilder mit der Zeit gelb färben.

Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds. Obgleich die meisten Reactionen des Wasserstoffsuperoxyds schon im Vorhergehenden besprochen sind, so wird doch die folgende übersichtliche Zusammenstellung der Erkennungsmittel (Reagentien) auf das Superoxyd hier am Platze sein.

Mischt man zu einer Flüssigkeit, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, und welche nicht sauer ist, einige Tropfen frisch bereiteten jodkaliumhaltigen Stärkekleister (gewöhnlich Jodkaliumkleister genannt) und setzt man dann eine sehr geringe Menge verdünnter Eisenvitriollösung hinzu, so wird die Flüssigkeit blau. Saure Reaction mindert die Empfindlichkeit der Reaction, weil Säuren die Zersetzbarkeit des Superoxyds mindern (Schönbein)[3]). Nach Meissner[4]) scheiden neutrale, nach Houzeau[5]) saure Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd auch ohne Zusatz von Eisenvitriol aus Jodkalium Jod aus. Diese Ausscheidung findet aber immer nur langsam statt, völlig vollendet pflegt sie erst nach fünf bis sechs Stunden zu sein, während Ozon, Chlor, salpetrige Säure u. a. das Jod augenblicklich oder wenigstens in sehr kurzer Zeit in Freiheit setzen (Schöne)[6]). Houzeau säuert zum Nachweis einen Theil der zu prüfenden Flüssigkeit mit sehr verdünnter Schwefelsäure an (1000 g 1·225 g H_2SO_4 enthaltend) und setzt einige Tropfen Jodkaliumlösung und einen Tropfen Chloroform zu. Auch bei Spuren von ausgeschiedenem Jod, resp. vorhandenem H_2O_2 färbt sich dieser dann roth. Ein anderer Theil der Flüssigkeit wird nach dem Ansäuren einige Zeit im Sieden erhalten, um Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs oder Chlors zu verjagen und dann erst mit Jodkalium geprüft.

Gibt man zu einer Flüssigkeit, worin sich Wasserstoffsuperoxyd befindet, einen oder zwei Tropfen verdünnten Bleiessig, dann einige Tropfen verdünnten Jodkaliumkleister und hierauf verdünnte Essigsäure, so bläut sich die Flüssigkeit (Schönbein)[7]). H. Struve[8]) setzt zu 100 cbcm der zu prüfenden Flüssigkeit drei Tropfen einer Lösung von Bleioxyd in Aetzkali und wenn die Flüssigkeit sich nicht trübt, noch einige Tropfen verdünnter Lösung von Bleiessig. Der entstehende Niederschlag wird nach dem Absetzen auf ein kleines Filter gebracht und mit Jodkaliumstärke und etwas Essigsäure auf Bleisuperoxyd geprüft.

Aus einer gemischten verdünnten Lösung von Kaliumeisencyanid (rothem Blutlaugensalz) und Eisenoxydsalz (z. B. Eisenchlorid) wird auf Zusatz einer Flüssigkeit, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, Berlinerblau abgeschieden. Die Flüssigkeiten müssen möglichst neutral sein (Schönbein).

[1]) Vgl. Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts von A. W. Hofmann, **1**, 41. — [2]) Arch. Pharm. (3) **2**, 350. — [3]) J. pr. Chem. **79**, 65. — [4]) Jahresber. f. 1868, 145. — [5]) Compt rend. **66**, 44. — [6]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1696. — [7]) J. pr. Chem. **86**, 129. — [8]) Zeitschr. Chem. 1869, 274.

Eine angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kalium wird durch Wasserstoffsuperoxyd entfärbt.

Macht man eine Flüssigkeit, worin sich Wasserstoffsuperoxyd befindet, durch Indigolösung schwach blau, so findet auf Zusatz von etwas Eisenvitriol Entfärbung statt.

Wird sehr verdünnte Guajactinctur mit einer Flüssigkeit geschüttelt, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, so bläut sie sich auf Zusatz von Eisenvitriol.

Uebergiesst man eine Flüssigkeit, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, und welche sauer gemacht ist, in einer Glasröhre mit Aether, lässt man dann durch den Aether hindurch einen Tropfen einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kalium in die wässrige Lösung fallen und schüttelt man, so erscheint der Aether, nachdem er sich von der wässrigen Flüssigkeit getrennt hat, blau gefärbt.

Eine Auflösung von Titansäure in Schwefelsäure färbt sich mit Wasserstoffsuperoxyd orange bis gelb, nach Schönn[1]) eine sehr empfindliche Reaction. Salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak, welches frei von jeder Spur freien Ammoniaks ist, gibt beim Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Flüssigkeiten augenblicklich eine starke Trübung in Folge einer Ausscheidung von fein vertheiltem Silber (Böttger)[2]).

Die Vorgänge, durch welche die angeführten Reactionen hervorgerufen werden, sind schon oben erläutert worden. Es ist vielleicht überflüssig zu sagen, verdient aber die vollste Beachtung, dass man bei dem Anfragen auf muthmaasslich vorhandene sehr kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, die reagirenden Körper in Hinsicht auf Menge mit grosser Umsicht anzuwenden habe, nämlich in sehr verdünnten Lösungen. Eine gewisse Menge von Uebermangansäure erfordert eine gewisse Menge von Wasserstoffsuperoxyd, um entfärbt zu werden; wird daher die rothe saure Lösung von übermangansaurem Kalium zu dunkel genommen, so bleibt sie roth auf Zusatz einer Flüssigkeit, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, wenn die Menge des Superoxyds zur Entfärbung nicht ausreicht. So ist es auch mit der Indigolösung. Eine gewisse Menge von Jod kann nur eine gewisse Menge von Stärkekleister erkennbar blau färben, bei einer zu grossen Menge des letzteren ist die Färbung nicht mehr sichtbar. Man sei daher mit dem Zusatz von Jodkaliumkleister sehr vorsichtig, wenn es sich um Auffindung von Spuren des Superoxyds handelt. Auch die erregenden Substanzen, wie Eisenvitriol, Bleiessig, dürfen in solchem Falle nur in äusserst kleinen Mengen genommen werden.

Durch manche der Reactionen lässt sich, nach Schönbein, noch weniger als ein Millionstel Wasserstoffsuperoxyd erkennen, namentlich sind die Reactionen mit Jodkaliumkleister und Eisenvitriol, Jodkaliumkleister und Bleiessig ausserordentlich empfindlich. Mittelst der ersteren kann man nach Schöne noch ein Zwanzigmillionstel Superoxyd nachweisen. Für Fälle, wo der Jodkaliumkleister seine Wirkung versagt, weil das aus dem Jodkalium freigemachte Jod nicht zum Bläuen des Kleisters, sondern anderweit verwandt wird, kann Indigolösung in Verbindung mit Eisenvitriol benutzt werden. In einer Flüssigkeit z. B., welche neben einer sehr geringen

[1]) Dingl. polyt. J. **210**, 377; vergl. auch Zeitschr. analyt. Chem. **9**, 41. — [2]) Dingl. polyt. J. **210**, 317.

Menge Wasserstoffsuperoxyd, Harnsäure oder deren Salze enthält, lässt sich das Superoxyd durch Jodkaliumkleister und Eisenvitriol nicht nachweisen, weil das Jod auf die Harnsäure wirkt, nicht den Kleister färbt. Durch Indigolösung und Eisenvitriol ist aber das Superoxyd in dieser Flüssigkeit nachweisbar. Schönbein[1]) hat auch gefunden, dass Indigolösung, welche durch Wasserstoffsupersulfid entfärbt ist, in den angegebenen Fällen ebenfalls als Erkennungsmittel des Wasserstoffsuperoxyds dienen kann. Eine solche entfärbte Indigolösung wird nämlich sofort blau, wenn man sie mit einer Flüssigkeit vermischt, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, und wenn man dann ein wenig Eisenvitriollösung zufügt. Das Vorkommen von Wasserstoffsuperoxyd im Harne ist auf diese Weise von Schönbein erkannt worden. Setzt man zu einer wasserstoffsuperoxydhaltigen Flüssigkeit Guajactinctur bis zur milchigen Trübung und hierauf einige Tropfen eines kaltbereiteten Malzauszuges, so bläut sich die Mischung rasch. Nach Schönbein[2]) ist dies die empfindlichste Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd, man soll noch ein Zehnmillionstel (nach Schöne noch ein Zwanzigmillionstel) dadurch nachweisen können. Houzeau[3]) concentrirt sehr verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösungen durch Gefrieren und prüft nach der von ihm (S. 259) angegebenen Methode. Es gelingt nach ihm so ein Fünfundzwanzigmillionstel Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen.

Die üblichste Probe auf Wasserstoffsuperoxyd ist die Probe mit chromsaurem Kalium und Aether, aber sie steht den meisten anderen Proben hinsichtlich der Empfindlichkeit nach. Man nehme auch hier die Lösung des Chromsäure-Salzes sehr verdünnt, setze erst mehr davon zu, wenn sich Wirkung zeigt.

Wie Chromsäure ein Erkennungsmittel für Wasserstoffsuperoxyd ist, so kann begreiflich Wasserstoffsuperoxyd auch als Erkennungsmittel der Chromsäure dienen. So in anderen Fällen. Eine Wasserstoffsuperoxyd enthaltende, durch Indigolösung eben sichtbar gebläute Flüssigkeit wird, wie oben angegeben, auf Zusatz von Eisenvitriol entfärbt. Gleich dem Eisenvitriol wirken auch andere Substanzen, z. B. Platin, Blutkörperchen; man hat deshalb eine durch Indigolösung schwach gebläute Lösung von Wasserstoffsuperoxyd als Erkennungsmittel von Blutkörperchen, nämlich von Blut (Blutflecken) vorgeschlagen. Auch bei der Probe mit Jodkaliumkleister wirken Blutkörperchen wie Eisenvitriol. Mit Wasserstoffsuperoxyd versetzte, sehr verdünnte, etwa 1 Proc. Harz enthaltende Guajactinctur ist ein äusserst empfindliches Mittel zur Erkennung von Substanzen, welche katalysirend auf das Superoxyd wirken (Schönbein)[4]).

Da die Wechselwirkung zwischen Uebermangansäure (resp. übermangansaurem Kalium und Schwefelsäure) und Wasserstoffsuperoxyd nach der Gleichung:

$$2 KMnO_4 + 3 H_2SO_4 + 5 H_2O_2 = K_2SO_4 + 2 MnSO_4 + 8 H_2O + 5 O_2$$

erfolgt, also 1 Molecül (1 Aeq.) übermangansaures Kalium $^5/_2$ Molecül (5 Aeq.) Wasserstoffsuperoxyd, oder ein Atom von der Uebermangansäure abgegebener Sauerstoff 1 Molecül Wasserstoffsuperoxyd anzeigt, da die Wechselwirkung selbst in höchst verdünnten Lösungen stattfindet und das

[1]) J. pr. Chem. **92**, 145 u. f. — [2]) J. pr. Chem. **105**, 219. — [3]) Compt. rend. **66**, 44. — [4]) J. pr. Chem. **89**, 323.

Ende derselben durch Verschwinden oder Auftreten der rothen Färbung der Lösung der Uebermangansäure mit der grössten Sicherheit sich erkennen lässt, so dient die Uebermangansäure als Mittel, die Menge von vorhandenem Wasserstoffsuperoxyd zu bestimmen. Gibt man nämlich zu einer gewogenen oder pipettirten Menge einer Flüssigkeit, welche Wasserstoffsuperoxyd enthält, nachdem dieselbe durch verdünnte Schwefelsäure stark sauer gemacht ist, eine Lösung von übermangansaurem Kalium, deren Oxydationsvermögen ermittelt ist, nach und nach aus einer Maassröhre hinzu, so verschwindet die rothe Farbe dieser Lösung so lange, als noch Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist, und nach beendeter Zersetzung färbt ein einziger überschüssiger Tropfen der Lösung die Flüssigkeit röthlich [1]). Der Gehalt der Lösung an oxydirendem Sauerstoff, das Oxydationsvermögen, ist leicht durch Oxalsäure zu finden; die Anzahl Cubikcentimeter der Lösung, welche zur Oxydation von 63 Th. Oxalsäure erfordert werden, enthalten 8 Th. oxydirenden Sauerstoff und diese entsprechen 17 Th. Wasserstoffsuperoxyd. Bei einem Versuche erforderten 10 cbcm einer Zehntel-Oxalsäurelösung, also 63 mg Oxalsäure, nach gehörigem Ansäuern mit Schwefelsäure, 5·6 cbcm der Lösung des übermangansauren Kaliums zur Beendigung der Oxydation, d. h. bis zum Eintreten der Färbung. 5·6 cbcm dieser Lösung entsprechen daher 17 mg Wasserstoffsuperoxyd. 10 cbcm einer nach Duprey bereiteten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, angesäuert, bedurften von der Lösung des übermangansauren Kaliums 11 cbcm zur Zersetzung des Superoxyds. Die 11 cbcm entsprechen 33 mg Wasserstoffsuperoxyd (5·6 : 17 = 11 : 33). In den 10 cbcm der Wasserstoffsuperoxydlösung, also in 10 000 mg, waren daher 33 mg Superoxyd enthalten, dies ist 3·3 Promille oder 0·33 Procent. 10 g einer durch Auflösen von Baryumsuperoxyd in sehr verdünnter Salzsäure bereiteten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd erforderten 70 cbcm der Lösung des übermangansauren Kaliums. Der Gehalt der Lösung an Superoxyd war daher 2·1 Procent.

Houzeau [2]) versetzt zur quantitativen Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd die zu untersuchende Flüssigkeit mit einem gemessenen Volum der oben (S. 259) erwähnten verdünnten Schwefelsäure, setzt einige Tropfen verdünnter Jodkaliumlösung zu, erwärmt gelinde und vertreibt durch Kochen alles ausgeschiedene Jod ($H_2O_2 + 2KJ = 2KOH + J_2$). Der Rest der freien Säure wird durch titrirte Natronlauge (eine alkoholische Lösung von $NaOH$, mit ausgekochtem Wasser verdünnt) bestimmt, und es zeigt dann jeder Cubikcentimeter der von dem zersetzten Jodkalium gebundenen Säure 0·431 mg H_2O_2 an.

Zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds in Regen, Thau etc. wendet Schöne [3]) eine colorimetrische Methode an. Durch geeignetes Verdünnen einer neutralen Lösung des Superoxyds, deren Gehalt durch Titriren mit Chamäleonlösung genau festgestellt ist, stellt man sich Flüssigkeiten her, die im Liter 0·1, 0·2, 0·3 etc. bis 1·0 mg H_2O_2 enthalten, bringt von jeder derselben 25 cbcm in ein Stöpselglas, versetzt mit 0·5 cbcm einer

[1]) Bisweilen zeigt sich dieselbe Erscheinung, welche man beim Titriren von Oxalsäure mit übermangansaurem Kalium wahrnimmt, es werden nämlich die zuerst zugegebenen Tropfen der Lösung des übermangansauren Kaliums nicht sofort entfärbt; die Entfärbung stellt sich aber bald ein und geht dann regelmässig vor sich auf weiteren Zusatz.

[2]) Compt. rend. 66, 44. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1696.

fünfprocentigen Jodkaliumlösung und eben so viel eines sehr verdünnten Stärkewassers und lässt sechs Stunden stehen. Es ist dann das Jod vollständig ausgeschieden, und man erhält eine aus zehn Nummern bestehende Scala von violett-blaugefärbten Flüssigkeiten. Es wird nun genau dieselbe Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit mit denselben Mengen Jodkaliumlösung und Stärkewasser versetzt und die erhaltene Färbung mit den zehn Nüancen der obigen Scala verglichen.

F. Hamel[1]) bestimmt den Sauerstoff im Wasserstoffsuperoxyd vermittelst einer Chamäleonlösung, deren Titer man so ermittelt, dass man den sich entwickelnden Sauerstoff in einer graduirten Glocke auffängt und durch Rechnung bestimmt, wie viel Cubikcentimeter Chamäleonlösung dem entwickelten Sauerstoff entsprechen.

[1]) Compt. rend. **76**, 1023; vergl. auch Thénard daselbst.

Gruppe der Halogene.

Zu dieser Gruppe rechnet man die vier Elemente Chlor, Brom, Jod und Fluor. Der chemische Charakter derselben ist völlig der gleiche, und die meisten der entsprechenden Verbindungen sind isomorph. Man nennt diese Elemente Halogene, Halyle oder Salzbildner, weil dieselben mit den Metallen direct sich zu Salzen vereinigen. So ist das Kochsalz eine Verbindung von Chlor und Natrium (Na Cl), ein Körper, welchen man im gewöhnlichen Leben für das Muster eines Salzes nimmt.

Die Halogene sind in ihren meisten Verbindungen einwerthig, es verbindet sich also ein Atom derselben mit einem Atom eines einwerthigen, zwei Atome mit einem Atom eines zweiwerthigen, drei Atome mit einem Atom eines dreiwerthigen Elements u. s. w., z. B.:

$$\overset{I}{H}Cl,\quad \overset{II}{Zn}Cl_2,\quad \overset{III}{Al}Cl_3,\quad \overset{IV}{Sn}Cl_4,\quad \overset{V}{P}Cl_5,\quad \overset{VI}{Wo}Cl_6$$

$$\overset{I}{H}Br,\quad \overset{II}{Zn}Br_2,\quad \overset{III}{Al}Br_3,\quad \overset{IV}{Sn}Br_4,\quad \overset{V}{P}Br_5,\quad \overset{VI}{Wo}Br_6 \text{ u. s. w.}$$

Viele Elemente verbinden sich auch in mehreren Verhältnissen mit den Halogenen, z. B. Phosphor, der die Verbindungen PCl_3, PCl_5, PBr_3, PBr_5 u. s. w. bildet. Man unterscheidet dann wie zwischen Oxydul und Oxyd zwischen Chlorür und Chlorid, Bromür und Bromid, Jodür und Jodid, Fluorür und Fluorid:

	chlorür	bromür	jodür	fluorür	chlorid	bromid	jodid	fluorid
Phosphor- .	PCl_3	PBr_3	PJ_3 *)	—	PCl_5	PBr_5	—	PFl_5
Antimon- . .	$SbCl_3$	$SbBr_3$	SbJ_3	$SbFl_3$	$SbCl_5$	—	—	$SbFl_5$
Quecksilber-	Hg_2Cl_2	Hg_2Br_2	Hg_2J_2	Hg_2Fl_2	$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgJ_2	$HgFl_2$
Kupfer- . . .	Cu_2Cl_2	Cu_2Br_2	Cu_2J_2	Cu_2Fl_2	$CuCl_2$	$CuBr_2$	—	$CuFl_2$
Eisen-	$FeCl_2$	$FeBr_2$	FeJ_2	$FeFl_2$	Fe_2Cl_6	Fe_2Br_6	—	Fe_2Fl_6
Zinn-	$SnCl_2$	$SnBr_2$	SnJ_2	$SnFl_2$	$SnCl_4$	$SnBr_4$	SnJ_4	— **)
Platin- . . .	$PtCl_2$	$PtBr_2$	PtJ_2	—	$PtCl_4$	$PtBr_4$	PtJ_4	—

*) Ausser diesem Jodür ist noch ein Zweifach-Jodphosphor, P_2J_4, bekannt.

**) Nur in Verbindung mit anderen Fluoriden, z. B. K Fl, Na Fl, bekannt ($SnFl_4 + 2\,KFl + H_2O$ u. s. w.).

Verbindet sich ein Element in noch mehr als zwei Verhältnissen mit den Halogenen, so bezeichnet man einfach die Anzahl der Chloratome in dem Wort mit den griechischen Zahlnamen:

Schwefelmonochlorid . .	S_2Cl_2	Vanadindichlorid	$VdCl_2$
Schwefeldichlorid	$S\ Cl_2$	Vanadintrichlorid	$VdCl_3$
Schwefeltetrachlorid . . .	$S\ Cl_4$	Vanadintetrachlorid . . .	$VdCl_4$

Molybdändichlorid	$MoCl_2$	Wolframdichlorid	WCl_2
Molybdäntrichlorid	$MoCl_3$	Wolframtetrachlorid	WCl_4
Molybdäntetrachlorid	$MoCl_4$	Wolframpentachlorid	WCl_5
Molybdänpentachlorid	$MoCl_5$	Wolframhexachlorid	WCl_6

Auch nennt man wohl das höchste Chlorid, Bromid etc., welches ein Element bildet, Superchlorid. So sind z. B. die Ausdrücke Phosphorsuperchlorid, Antimonsuperchlorid sehr gebräuchlich.

Bei den Metallhalogenverbindungen bezeichnet man die verschiedenen Chlorstufen auch durch ein an den entsprechend gekürzten lateinischen Namen gehängtes o oder i, z. B.

Cuprochlorid-bromid-jodid . .	Cu_2Cl_2, Cu_2Br_2, Cu_2J_2
Cuprichlorid-bromid-(jodid) . .	$Cu\ Cl_2$, $Cu\ Br_2$, —
Mercurochlorid-bromid-jodid .	Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2J_2
Mercurichlorid-bromid-jodid . .	$Hg\ Cl_2$, $Hg\ Br_2$, $Hg\ J_2$.

Diese verschiedenen Verbindungsstufen der Elemente mit den Halogenen rühren entweder daher, dass die Elemente eine verschiedene Valenz zeigen (vgl. hierüber die Einleitung), oder dass zwei Atome eines Elements zusammengetreten sind und zu der gegenseitigen Bindung beider mehrere Valenzen verbraucht sind. Der Phosphor erscheint z. B. dem Chlor gegenüber drei- und fünfwerthig, der Schwefel zwei- und vierwerthig, d. h. wir haben die Verbindungen PCl_3, PCl_5, SCl_2, SCl_4. In dem Chlorid S_2Cl_2 [1]) ist aber der Schwefel nicht ein-, sondern zweiwerthig, es sind zwei Atome Schwefel durch je eine Valenz mit einander verbunden:

$$Cl-\overset{II}{S}-\overset{II}{S}Cl.$$

Ebenso ist auch das Quecksilber- und Kupferchlorür constituirt:

$$Cl-\overset{II}{Hg}-\overset{II}{Hg}-Cl, \quad Cl-\overset{II}{Cu}-\overset{II}{Cu}-Cl.$$

Der vierwerthige Kohlenstoff bildet das Tetrachlorid, CCl_4. Treten zwei Atome Kohlenstoff zusammen, so entstehen Drei- und Zweifach-Chlorkohlenstoff:

$$\begin{array}{c} CCl_3 \\ | \\ CCl_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CCl_2 \\ \| \\ CCl_2. \end{array}$$

In dem Dreifach-Chlorkohlenstoff sind die beiden Kohlenstoffatome durch je eine, im Zweifach-Chlorkohlenstoff durch je zwei Valenzen mit einander verbunden.

[1]) Bezüglich einer anderen ebenso berechtigten Auffassung der Constitution dieser Verbindung siehe bei Chlorschwefel.

In anderen Verbindungen, namentlich denen mit Sauerstoff, werden von vielen Chemikern die Halogenverbindungen auch mehrwerthig angenommen und zwar ein-, drei-, fünf- und siebenwerthig. Die unterchlorige Säure, die chlorige Säure, Chlorsäure und Ueberchlorsäure haben z. B. die Zusammensetzung:

$$HClO,\ HClO_2,\ HClO_3,\ HClO_4.$$

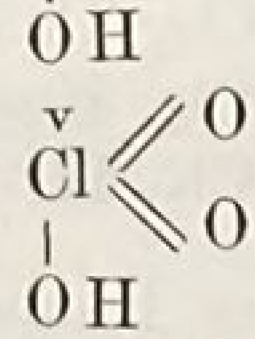
Diejenigen Chemiker, die das Chlor als einwerthig betrachten, denken sich in diesen Verbindungen Sauerstoff an Sauerstoff (durch je eine Valenz) gebunden:

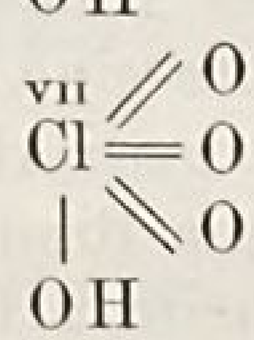
Cl – O – H
Cl – O – O – H
Cl – O – O – O – H
Cl – O – O – O – O – H.

Diejenigen Chemiker dagegen, die das Chlor auch mehrwerthig annehmen, lassen den Sauerstoff immer an Chlor gebunden sein:

$\overset{I}{Cl}$ – O – H unterchlorige Säure

$\overset{III}{Cl}$ = O chlorige Säure
|
OH


Chlorsäure


Ueberchlorsäure.

Ganz das Nämliche, was hier bezüglich der Constitution der Sauerstoffsäuren des Chlors angegeben ist, gilt auch bezüglich der Constitution der übrigen Halogensauerstoffverbindungen.

Die Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff haben den Charakter von Säuren: so die Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) HCl, die Bromwasserstoffsäure HBr, die Jodwasserstoffsäure HJ und die Fluorwasserstoffsäure HFl, d. h. sie röthen Lackmuspapier, lösen Metalle und vereinigen sich mit Basen unter Austritt von Wasser zu Salzen (Haloidsalze). Die Verbindungen der Halogene mit den Metalloiden haben im Allgemeinen einen anderen Charakter, als die Verbindungen derselben mit den Metallen. Erstere werden fast sämmtlich unter heftiger Reaction von Wasser zersetzt, während die Metallhaloidverbindungen im Allgemeinen unzersetzt von Wasser gelöst werden. So setzt sich z. B. Phosphorchlorür mit Wasser zu phosphoriger Säure und Salzsäure um:

$$PCl_3 + 3H_2O = PO_3H_3 + 3HCl,$$

während Kochsalz (Chlornatrium) unverändert gelöst wird.

Manche Metalloidjodüre werden leichter, manche weniger leicht zersetzt, als die Chlorüre und Bromüre.

Die Halogene sind sämmtlich sehr heftig wirkende Elemente, so dass sie sich mit den meisten anderen Elementen direct vereinigen. So ver-

binden sich Phosphor, Arsen, Antimon mit Chlor unter Feuererscheinung, und Brom und Phosphor vereinigen sich unter Explosion. Aus diesem Grunde kommen die Halogene auch nicht im freien Zustande in der Natur vor. Das Fluor hat sogar wegen des ausserordentlichen Vereinigungsstrebens zu anderen Elementen bis jetzt noch nicht isolirt werden können, da wir keine leicht zuhandhabenden Gefässe besitzen, auf welche es nicht einwirkt. Das Chlor ist das verbreitetste der Halogene, es findet sich vorzüglich als Kochsalz im Meerwasser und in Gebirgsformationen (Steinsalz). Brom und Jod kommen als Begleiter des Chlors im Meerwasser und Salzablagerungen, jedoch immer nur in geringer Menge vor. Die bekannten Minerale Flussspath und Kryolith sind die Hauptquelle des Fluors, das erstere ist nämlich Fluorcalcium, $CaFl_2$, das letztere Fluoraluminium-natrium ($AlFl_3$, $3\,NaFl$).

Die Haloidsalze entstehen durch directe Vereinigung der Halogene mit den Elementen, durch Einwirkung derselben auf die Oxyde, indem Sauerstoff frei wird, oder durch Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf Metalle, Oxyde, Hydroxyde oder kohlensaure Salze. So kann z. B. das Chlorzink, $ZnCl_2$, nach folgenden Gleichungen sich bilden:

$$Zn + Cl_2 = ZnCl_2$$
$$ZnO + Cl_2 = ZnCl_2 + O$$
$$ZnO + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2O$$
$$Zn(OH)_2 + 2\,HCl = ZnCl_2 + 2\,H_2O$$
$$ZnCO_3 + 2\,HCl = ZnCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Diejenigen Metalloxyde, die durch Glühen im Chlorstrom, Bromdampfstrom u. s. w. nicht in Chloride, Bromide u. s. w. übergehen, gehen doch darin über, wenn sie zuvor mit Kohlenpulver gemengt werden. Der Sauerstoff des Oxyds bildet dann mit der Kohle Kohlenoxyd, CO. In dieser Weise entsteht z. B. aus Chromoxyd, Cr_2O_3, Chromchlorid, Cr_2Cl_6:

$$Cr_2O_3 + 6\,Cl + 3\,C = Cr_2Cl_6 + 3\,CO.$$

Sind die Chloride, Bromide u. s. w. unlöslich, so können sie auch durch doppelte Zersetzung erhalten werden:

$$AgNO_3 + HJ = AgJ + HNO_3$$
$$Hg_2(NO_3)_2 + 2\,HBr = Hg_2Br_2 + 2\,HNO_3.$$

Die Fluorverbindungen können sich begreiflicher Weise nicht nach den ersten beiden Methoden darstellen lassen, da das Fluor nicht im freien Zustand bekannt ist. Sie werden meistens durch Auflösung der Oxyde in Fluorwasserstoffsäure oder durch Destillation derselben mit Fluorcalcium und Schwefelsäure erhalten:

$$Sb_2O_5 + 10\,FlH = 2\,SbFl_5 + 5\,H_2O$$
$$As_2O_3 + 3\,CaFl_2 + 3\,H_2SO_4 = 2\,AsFl_3 + 3\,CaSO_4 + 3\,H_2O.$$

Die Halogensauerstoffverbindungen, die denselben entsprechenden Säuren und deren Salze sind alle leicht zersetzbar und einige explodiren beim Zusammenreiben mit brennbaren Substanzen. Fluorsauerstoffverbindungen sind nicht bekannt.

Das Chlor bildet im Allgemeinen von der Gruppe der Halogene die zahlreichsten und beständigsten Verbindungen mit den Elementen. Manche

der entsprechenden Brom- und noch öfter Jodverbindungen existiren entweder nicht oder sind sehr unbeständig. So ist z. B. schon aus der S. 264 angegebenen Zusammenstellung zu ersehen, dass der Phosphor mit dem Jod keine Pentaverbindung und das Antimon mit Brom und Jod keine solche mehr eingeht. Der Schwefel bildet mit Brom und Jod nur die Verbindungen S_2Br_2, S_2J_2, während beim Chlor wie schon oben angegeben, noch die Verbindungen SCl_2, SCl_4 vorhanden sind. Auch ein dem Kupferchlorid und -bromid entsprechendes Jodid ist nicht existenzfähig, es zerfällt, wenn man es darstellen will, stets in Jodür und freies Jod. Die Fluorverbindungen sind meistens sehr beständig; sie haben grosse Neigung, sich mit Fluorwasserstoffsäure zu vereinigen und unter einander Doppelverbindungen einzugehen. Ist die Fluorverbindung eines Metalles nicht direct bekannt, so existirt meistens eine solche Doppelverbindung, wie z. B. beim Zinn (S. 264 Anmerk.).

Das Vereinigungsstreben des Broms ist gegenüber den meisten Elementen stärker als das des Jods, das Vereinigungsstreben des Chlors stärker als das des Broms und Jods. Man kann daher aus den Jodverbindungen das Jod durch Brom deplaciren, aus den Brom- und Jodverbindungen das Brom und Jod durch Chlor frei machen:

$$HJ + Br = HBr + J$$
$$HBr + Cl = HCl + Br$$

Bei den Sauerstoffverbindungen der Halogene wird dagegen umgekehrt das Chlor durch das Jod ausgetrieben, indem z. B. durch Einwirkung von Jod auf chlorsaures Kalium jodsaures Kalium und freies Chlor entstehen:

$$KClO_3 + J = KJO_3 + Cl.$$

Ebenso verdrängt nach Kämmerer auch das Brom das Chlor aus seinen Sauerstoffverbindungen, doch widersprechen dem die Untersuchungen von J. Thomsen[1]). Dieser bestimmte nämlich die Wärmemengen, welche bei Bildung der Wasserstoffsäuren und der Sauerstoffsäuren von Chlor, Brom, Jod entwickelt werden, und fand, dass bei den Wasserstoffsäuren diese Bildungswärmen von Chlor bis zu Jod abnehmen, während bei den Sauerstoffverbindungen die Jodsäure die grösste, die Bromsäure die kleinste Bildungswärme besitzt. Die gefundenen Zahlen sind:

Bildungswärme von HCl	22001
Bildungswärme von HBr	8440
Bildungswärme von HJ	— 6036
Bildungswärme von verdünnter Chlorsäure	23940
Bildungswärme von verdünnter Bromsäure	5384
Bildungswärme von verdünnter Jodsäure	43537

Während also bei der Bildung der Chlorwasserstoffsäure 22001 Wärmeeinheiten entwickelt werden, sind zur Bildung der Jodwasserstoffsäure 6036 Wärmeeinheiten nöthig, bei der Bildung der Jodsäure wird dagegen fast doppelt so viel Wärme entwickelt als bei der Bildung der Chlorsäure. Die Bildungswärme der Bromsäure ist aber viermal so klein als die der Chlorsäure und beinahe achtmal so klein als die der Jodsäure. Da nun

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 429.

die Wärmemenge, welche bei der Vereinigung zweier Körper entwickelt wird, ein directes Maass der chemischen Verwandtschaft ist, so folgt, dass das Chlor die grösste Affinität zu Wasserstoff, Brom die kleinste zu Sauerstoff besitzt. Die Affinität des Chlors zu Sauerstoff liegt etwa in der Mitte zwischen derjenigen des Broms und des Jods, indem

$$\frac{1}{2}\,(43537 + 5384) = 24460.$$

Thomsen ist der Ansicht, dass Chlor und Brom, obschon mit dem Jod sehr verwandt, doch als eine besondere Gruppe von Körpern zu betrachten sind. Die Jodsäure ist nach ihm völlig anders constituirt als Chlorsäure und Bromsäure. Diese sind einbasische Säuren $HClO_3$, $HBrO_3$, während nach Thomsen die Jodsäure die Constitution $J.JO_3H_2$ besitzt, also zweibasisch ist (vergl. bei Jodsäure).

Das Atomgewicht des Broms ist beinahe die Hälfte von dem des Chlors und Broms, indem

$$\frac{35{\cdot}5 + 127}{2} = 81{\cdot}25.$$

Die Atomvolumina (d. h. die Quotienten der Atomgewichte und specif. Gewichte) im starren Zustande von Brom und Jod sind einander gleich, indem

$$\frac{80}{3{\cdot}18} = 25,\ \frac{127}{4{\cdot}95} = 25.$$

Das specif. Gewicht des starren Chlors ist nicht bekannt, es muss aber etwas grösser sein als das des flüssigen Chlors, welches zu 1·3 gefunden ist. Nimmt man es zu 1·4 an, so würde das Atomvolum des Chlors $\left(\frac{35{\cdot}5}{1{\cdot}4}\right)$ ebenfalls = 25 sein.

Chlor.

Literatur: Scheele, Opusc. 1, 247. — Westrumb, Crell. Ann. 1790, 1, 3. — Berthollet, Mém. de l'acad. des sc. à Paris 1785, 276; Crell. Ann. 1790, 2, 444; Ann. chim. phys. 84, 54; Gilb. Ann. 42, 299. — Chenevix, Nichols. J. of Nat. Phil. 1802, 171 und 229; A. Gehl, 1, 583; Ausz. Gilb. Ann. 12, 416. — Humphry Davy, Schw. J. 3, 79, 93, 95, 205 und 256; Gilb. Ann. 35, 460; 36, 188; 39, 3, 43 und 90; 45, 117. — Gay-Lussac und Thénard, Recherches 2, 93; Mém. d'Arcueil 2, 357; Ausz. Gilb. Ann. 35, 8. — Gay-Lussac, Ann. chim. phys. 91, 96; Schw. J. 14, 79. — Berzelius, Gilb. Ann. 37, 458; 38, 217 u. 227; 42, 288 u. 299. — H. Davy u. Faraday, Phil. Transact. 1823, 160 u. 198; Ann. Phil. 5, 304 u. 393; Kastn. Arch. 1, 89; Ausz. Schw. J. 83, 116. — Faraday, Quart. J. of Sc. 15, 71; Kastn. Arch. 1, 89.

Zeichen: Cl. — Atomgewicht = 35·5 (nach Stas 35·368). Moleculargewicht = (Cl_2) 71. Specifisches Gewicht = 2·45012. 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm Druck 3·17344 g.

Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ein blassgrünlichgelbes Gas von eigenthümlichem Geruche und höchst energischer Wirkung auf die Athmungsorgane.

Scheele entdeckte das Chlor im Jahre 1774 bei einer Untersuchung über den Braunstein, indem er den Braunstein mit der unter dem Namen Salzsäure bekannten Säure behandelte. Er hielt dasselbe, nach seiner Entstehung, der damals geltenden Ansicht gemäss, für dephlogistisirte Salzsäure, er glaubte nämlich, dass der Braunstein der Salzsäure Phlogiston entzöge. Diesen Namen änderte Berthollet, als die sogenannte antiphlogistische Theorie die phlogistische zu verdrängen anfing, in oxygenirte Salzsäure um. So galten nun das Chlor und die Salzsäure längere Zeit hindurch für Verbindungen eines unbekannten Radicals, *Murium* oder *Muriatum* genannt, mit Sauerstoff, nämlich das Chlor für die höhere (MuO_3, HO, wenn $O = 8$), die Salzsäure (MuO_2, HO, wenn $O = 8$) für die niedere Oxydationsstufe desselben. Gay-Lussac und Thénard zeigten im Jahre 1809, dass das Chlor, nach seinem chemischen Verhalten, auch als ein einfacher Stoff betrachtet werden könne, gaben indess der bestehenden Ansicht doch den Vorzug, während Davy, in Folge von fast gleichzeitig angestellten Untersuchungen, sich 1810 bestimmt von derselben lossagte, und dem Chlor seinen jetzigen Namen (*chlorine*) gab, der von χλωρός, gelblich grün, abgeleitet ist und sich auf seine Farbe im Gas-

zustande bezieht. Der Umstand, dass es auch bei der höchsten Temperatur nicht gelingt, das Chlor durch Kohle zu zerlegen, und dass bei dem Erhitzen von Metalloxyden, z. B. von Bleioxyd in Chlorgas, eine Quantität Sauerstoff frei wird, welche allemal dem im Oxyde enthaltenen gleich ist, veranlasste Davy vorzüglich, diesen Schritt zu thun, nämlich die Gegenwart von Sauerstoff im Chlor nicht gelten zu lassen, sondern dasselbe für einen einfachen Stoff zu nehmen. Sehr lange blieb Berzelius der älteren Ansicht treu, er nannte indess das Chlor, weil ihm die Eigenschaften einer Säure ganz abgehen, Salzsäure-Superoxydul. Auch Schönbein hielt es noch für die sauerstoffreiche Verbindung eines unbekannten Elements.

Das Chlor findet sich, wie schon bei der Besprechung der Halogene im Allgemeinen angegeben, in der Natur nicht im freien Zustande. Mit Natrium verbunden, findet es sich im Meerwasser als Hauptbestandtheil des Verdampfungsrückstandes desselben und als Steinsalz in den Schichten der Tertiärformationen. Seltener kommt es mit Kalium verbunden als Sylvin, KCl, vor. Ein Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium findet sich als Carnallit: $KCl, MgCl_2 + 6H_2O$ in bedeutender Menge in den Stassfurter Abraumsalzen. Auch mit Blei, Eisen, Silber, Kupfer u. s. w. verbunden kommt das Chlor vor (Bleioxychlorid, Hornblei: Pb_2OCl_2, Eisenchlorid: Fe_2Cl_6, Chlorsilber oder Hornsilber: $AgCl$, Atakamit: $Cu_2Cl(OH)_3$). Chlormetalle kommen auch in den Aschen der Pflanzen vor und scheinen für gewisse Lebensvorgänge derselben unentbehrlich zu sein. Im Thierkörper enthält der Magensaft Chlorwasserstoffsäure und Chlormetalle, Harn und Blut Chlornatrium, die Fleischflüssigkeit Chlorkalium, Milch und Eiweiss viel Chlorkalium und wenig Chlornatrium.

Zur Darstellung des Chlors bedient man sich am einfachsten der Oxydation der Chlorwasserstoffsäure. Es ist schon oben gesagt worden, dass eine Base und Chlorwasserstoffsäure im Allgemeinen ein Salz und Wasser geben. So gibt z. B. Manganoxydul und Salzsäure Manganchlorür und Wasser:

$$MnO + \frac{HCl}{HCl} = Mn\frac{Cl}{Cl} + H_2O.$$

Mangansuperoxyd: MnO_2, und Chlorwasserstoffsäure geben auf gleiche Weise Wasser und das dem Superoxyde entsprechende Mangansuperchlorid:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O,$$

aber das Mangansuperchlorid entlässt schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor und zerfällt in höherer Temperatur vollständig in Chlorür und Chlor:

$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2.$$

Die Bildung eines dem Mangansuperoxyde entsprechenden Chlorids und das weitere Zerfallen desselben in Chlorür und Chlor gibt sich durch die Farbenveränderung der Flüssigkeit im Gasentwickelungsgefässe zu erkennen. Das dem Superoxyde entsprechende Chlorid löst sich nämlich mit dunkelbrauner Farbe auf, während die Lösung des Manganchlorürs fast farblos ist. Es entsteht daher beim Uebergiessen des Braunsteins mit der Salzsäure zuerst eine dunkelbraune Lösung, und diese entfärbt sich in dem Maasse, als das Chlorid Chlor entlässt. Die gelbe Farbe, welche die Lösung nach beendetem Processe gewöhnlich besitzt, rührt von

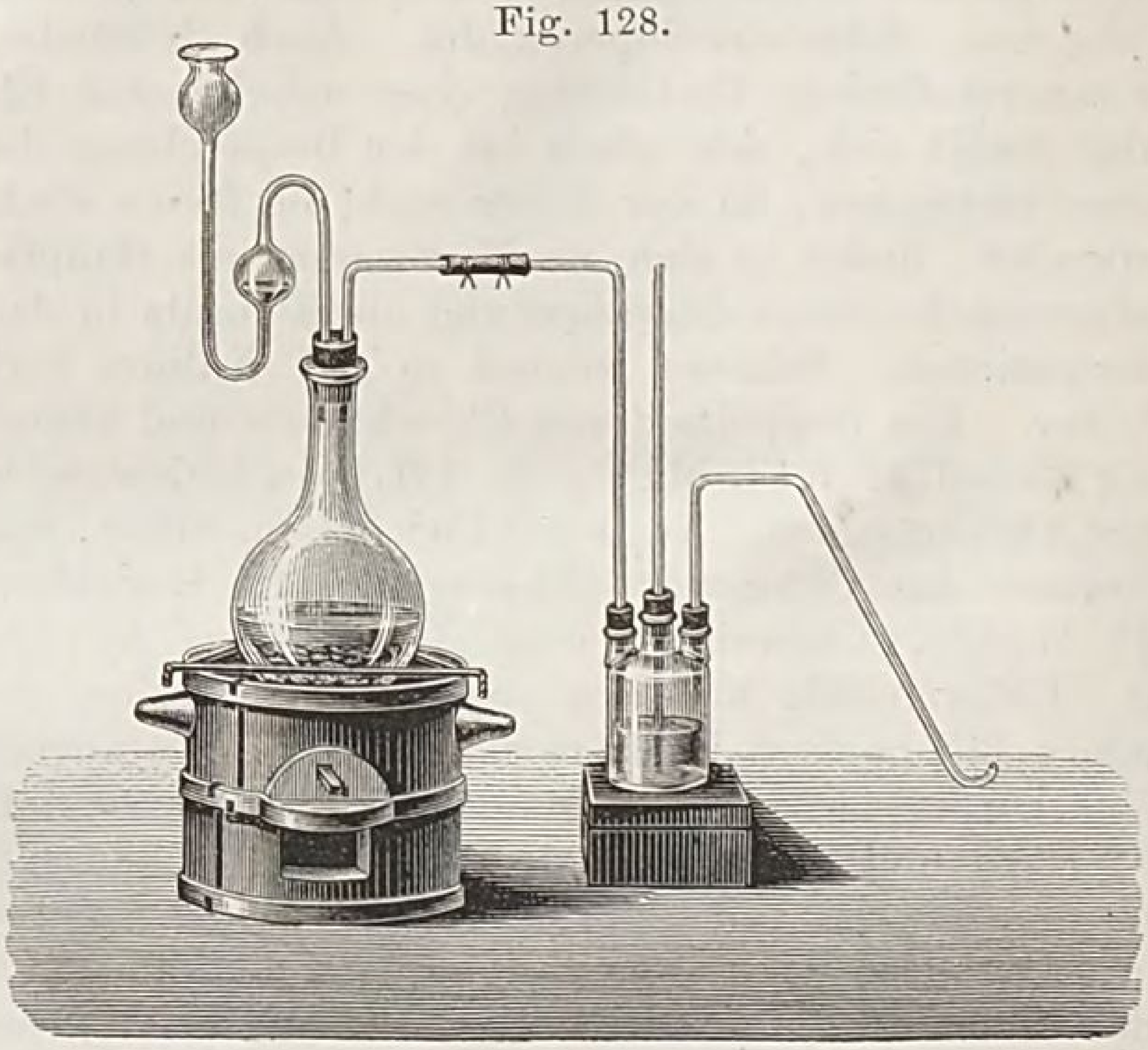
Eisenchlorid her; der Braunstein des Handels enthält nämlich mehr oder weniger Eisenoxyd.

Nimmt man auf die vorübergehende Bildung von Manganchlorid keine Rücksicht, so verläuft der Process also nach der Gleichung:

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Zur Darstellung des Chlors aus Mangansuperoxyd und concentrirter Salzsäure bedient man sich am besten des Fig. 128 abgebildeten Apparats.

Fig. 128.



Es ist zweckmässig, den Braunstein nicht als Pulver, sondern in Gestalt von erbsengrossen Stücken zu verwenden, da der Gasstrom dann regelmässiger ist. Die Kochflasche wird gelinde erwärmt und das entweichende Gas mit Wasser gewaschen, um es von mitgerissener Salzsäure zu befreien. Um von jeder Spur Salzsäure freies Chlor zu erhalten, leitet man dasselbe nach Stolba[1]) zuerst durch eine Lösung von Kupfervitriol und dann durch Wasser oder durch eine mit feuchtem Chlorkalk angefüllte Röhre. Der Kupfervitriol hält die Salzsäure unter Bildung von Kupferchlorid zurück, Chlorkalk gibt mit Salzsäure Chlorcalcium und freies Chlor (vergl. bei unterchloriger Säure). Kupfervitriol dürfte sich besser zur Reinigung eignen, Chlorkalk könnte Veranlassung zur Bildung von etwas sich dem Chlor beimischender unterchloriger Säure geben (vergl. S. 274). Will man das Waschen vermeiden, so füllt man nach Mohr die Kochflasche fast ganz mit den Braunsteinstückchen und giesst nur so viel concentrirte Salzsäure hinzu, dass nicht mehr als die Hälfte des Braunsteins unter die Flüssigkeit kommt, die andere Hälfte aber über dieser sich befindet. Letztere zersetzt dann die von dem Chlor mitgerissene Salzsäure. Der Braunstein enthält meistens etwas kohlensaures Calcium, also das entwickelte Chlor etwas Kohlensäure. Um dies zu verhindern, kocht man den Braunstein vorher mit verdünnter Salpetersäure aus. Ist es nöthig,

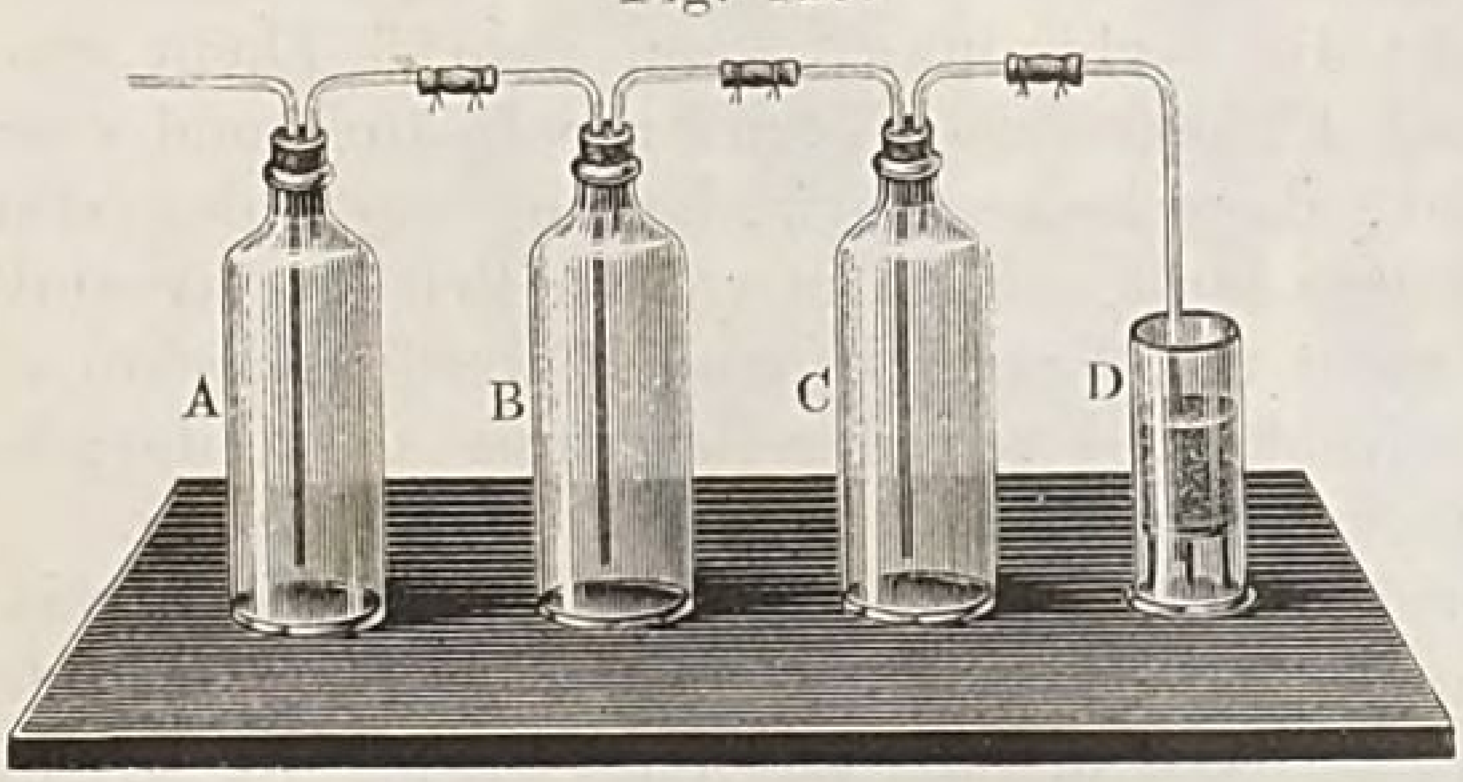
[1]) Dingl. pol. J. 211, 323. Die Methode ist aber schon bei weitem älter.

dass das zu verwendende Chlor luftfrei ist, so muss man es so lange ausströmen lassen, bis es von Natronlauge völlig absorbirt wird.

Das Gas wird entweder in Wasser geleitet, um eine Lösung desselben zu erhalten (siehe unten), oder man lässt es unmittelbar zu den Substanzen treten, auf welche es wirken soll, oder in deren Lösungen. Mit wenigen Ausnahmen hat man nur für Vorlesungsversuche nöthig, das Chlorgas in Cylinder oder Flaschen zu bringen. Da für diese Versuche absolute Reinheit des Gases nicht erforderlich ist, so füllt man die Gefässe am einfachsten auf die Weise mit dem Gase, dass man dasselbe, durch ein Gasleitungsrohr mit hinreichend langem senkrechten Schenkel, auf den Boden der Gefässe leitet. Die specifisch leichtere atmosphärische Luft wird von dem Gase verdrängt und die gelbe Farbe des Gases lässt erkennen, wenn die Gefässe damit gefüllt sind. Hat man mehrere Gefässe mit Chlor zu füllen, so kann man dieselben mit einander verbinden, wie dies aus Fig. 129 ersichtlich ist. *D* ist ein Gefäss, welches Natronlauge oder Kalkhydrat enthält, um überschüssiges Chlor aufzunehmen. Man verschliesst zuletzt die Cylinder durch eine Glasplatte, welche mit Talg bestrichen ist, die Flaschen durch mit Talg eingeriebene Glastöpsel.

Wer darauf bestehen sollte, das Gas in der pneumatischen Wanne über Wasser aufzufangen, der muss Wasser von 30° C. anwenden, von welchem es weit weniger als von kaltem Wasser absorbirt wird oder besser eine concentrirte Kochsalzlösung. Quecksilber kann als Sperrflüssigkeit nicht genommen werden, da Chlor und Quecksilber sich sofort vereinigen.

Fig. 129.



Für Verwendungen, wo das Gas möglichst trocken sein muss, leitet man es durch Trockenröhren, worin sich Chlorcalcium in Stücken, oder mit Schwefelsäure benetzter Bimsstein befindet. Die Trockenröhren müssen sehr lang genommen werden, weil sich das Gas, wegen seines geringen Diffusionsvermögens, sehr schwierig trocknen lässt.

Bei der Darstellung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure entsteht, wie wir gesehen haben, immer Manganchlorür, so dass nur die Hälfte des der angewandten Chlorwasserstoffsäure entsprechenden Chlors frei wird. Um alles Chlor im freien Zustand zu erhalten, lässt man Schwefelsäure auf ein Gemisch von Braunstein und Chlormetall, am besten Chlornatrium einwirken. In diesem Fall entsteht Chlor, Mangansulfat, saures Natriumsulfat und Wasser:

$$MnO_2 + 2NaCl + 3H_2SO_4 = MnSO_4 + 3HNaSO_4 + Cl_2 + 2H_2O.$$

1) Danach kann man die zur Entwickelung einer beliebigen Menge Chlor nöthigen Mengen Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure leicht berechnen. Will man grössere Mengen von Chlor entwickeln, so wendet man einen Kolben mit verengtem Halse an.

Zur Darstellung verdünnt man 1000 cbcm concentrirte Schwefelsäure von 1·85 specifischem Gewicht zu 1850 cbcm mit gewöhnlichem Wasser und bringt zur Entwickelung von 100 g Chlor 175 g NaCl, 130 g Braunstein und 300 cbcm des obigen (bereits erkalteten Gemisches) zusammen [1]). Die Entwickelung beginnt schon in der Kälte und wird durch gelindes Erwärmen beschleunigt. Da dieselbe constanter und gleichförmiger vor sich geht, als die aus Braunstein und Salzsäure, so bedient man sich ihrer häufig in chemischen Laboratorien. Es ist dabei am zweckmässigsten, das Erhitzen des Kolbens im Wasserbade vorzunehmen, da beim directen Erwärmen durch die Flamme nicht selten ein Zerspringen des Kolbens eintritt. Zur Reinigung des Gases leitet man es zuerst, wie das aus Salzsäure und Braunstein entwickelte, durch eine mit Wasser oder noch besser Kupfervitriollösung gefüllte Waschflasche, um entweichende Salzsäuredämpfe zu absorbiren, und dann zum Trocknen durch mehrere Flaschen mit concentrirter Schwefelsäure.

Statt zur Oxydation der Salzsäure Braunstein anzuwenden, kann man sich auch des doppeltchromsauren Kaliums (Kaliumdichromat, Kaliumparachromat) bedienen. Unter Bildung von Chromchlorid und Chlorkalium findet eine ruhige Entwickelung von sehr reinem Chlor statt:

$$14\,HCl + K_2Cr_2O_7 = Cr_2Cl_6 + 2\,KCl + 7\,H_2O + 3\,Cl_2.$$

Auch durch Erhitzen von chlorchromsaurem Kalium: CrO_3ClK, entsteht reines Chlorgas. Man erhält die Verbindung, wenn man 3 Theile zweifach-chromsaures Kalium mit 4 Theilen concentrirter Salzsäure und etwas Wasser so gelinde erwärmt, dass keine Entwickelung von Chlor stattfindet, und die Lösung erkalten lässt, wo sie in rothen Prismen krystallisirt. Die Verbindung darf nicht mit Wasser behandelt werden, da sie von diesem zersetzt wird. Der Rückstand von der Bereitung des Chlorgases aus der Verbindung gibt in Salzsäure gelöst wieder die Verbindung.

Trockenes Kupferchlorid, $CuCl_2$, gibt beim Erhitzen ebenfalls reines Chlorgas (Vogel, Laurens). Man bereitet eine Lösung von Kupferchlorid (durch Lösen von Kupferoxyd in Salzsäure), verdampft die Lösung, vermischt die zurückbleibende Salzmasse mit dem halben Gewichte Sand, trocknet sie dann vollständig aus und erhitzt sie in einer Retorte auf 250 bis 300° C. Das Chlorid entlässt die Hälfte Chlor, es bleibt Kupferchlorür: Cu_2Cl_2, zurück. Befeuchtet man dies mit Salzsäure und lässt man es längere Zeit an der Luft stehen, so wird es wieder in Chlorid verwandelt.

Chlor entsteht auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf unterchlorige Säure oder unterchlorigsaure Salze. Der Sauerstoff derselben dient zur Oxydation des Wasserstoffs der Salzsäure, so dass das Chlor frei wird:

$$HClO + HCl = H_2O + Cl_2$$
$$NaClO + 2\,HCl = NaCl + H_2O + Cl_2.$$

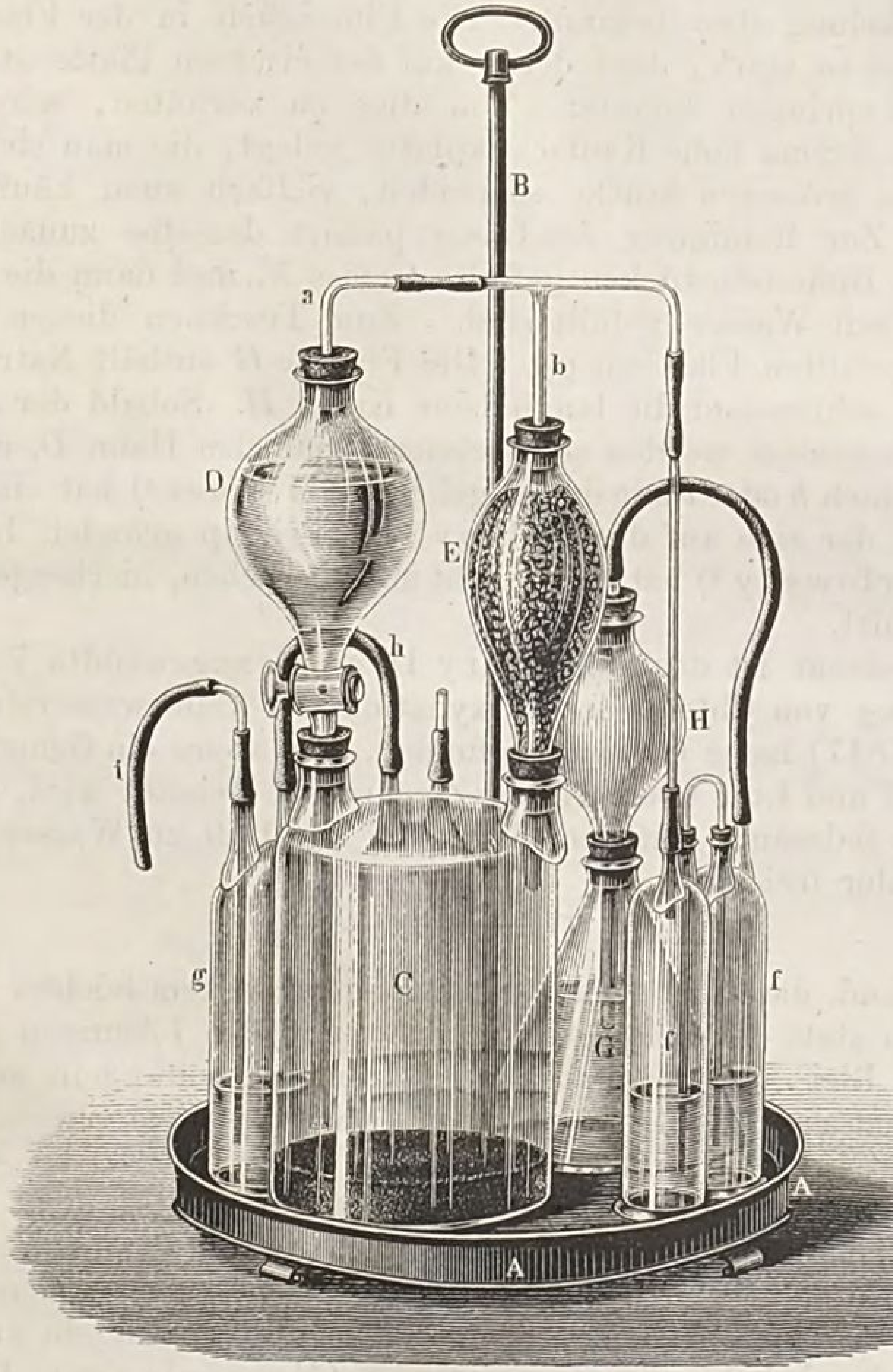
H. Kämmerer [2]) gründet auf die Einwirkung von Salzsäure auf

[1]) Man braucht natürlich mehr Braunstein als nach obiger Gleichung nöthig ist, da käuflicher Braunstein niemals reines Mangansuperoxyd ist. Neutrales Natriumsulfat (Na_2SO_4) bildet sich erst bei sehr hoher Temperatur (vergl. bei Salzsäure).

[2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1548.

Chlorkalk eine Darstellungsweise des Chlors für die Bedürfnisse der Vorlesung. Der Apparat Fig. 130 soll hauptsächlich dazu dienen, einen jederzeit regulirbaren Strom zu entwickeln, so dass also ohne weitere Vorbereitung die Entwickelung in Gang gesetzt oder beendet werden kann.

Fig. 130.



Auf einer runden Platte von starkem Eisenblech mit schwach umgebogenem Rande *A*, die auf drei Füssen steht und in deren Mitte die eiserne Säule *B* mit Handgriff befestigt ist, steht das Entwickelungsgefäss *C*, eine zweihalsige Woulf'sche Flasche, welche stark zu $^1/_3$ mit Chlorkalk gefüllt ist. In einem der Hälse derselben ist ein Kugeltrichter mit Hahn und langem Ausflussrohr *D*, in dem anderen Hals ein birnförmiges unten mit groben Glasstücken, Bimsstein und Asbest gefülltes Gefäss *E* luftdicht mittelst Kautschuckschlauch eingesetzt. Der Tropftrichter *D* enthält mit dem halben Volum Wasser verdünnte Salzsäure, und steht durch das Glasrohr *a* und einem kurzen Kautschuckschlauch mit dem

T-Rohre *b* in luftdichter Verbindung. Zunächst wirkt die Salzsäure nur auf die Calciumverbindung bis zu deren vollständiger Zerlegung in unterchlorige Säure und Chlorcalcium, und dann erst auf die unterchlorige Säure ein; es entsteht daher bei allmäligem Zusatz der Säure zuerst eine grünbraune Lösung und dieser erst folgt die Chlorentwickelung. Man lässt deswegen zweckmässig schon vorher so viel Salzsäure zufliessen, dass die Chlorentwickelung eben beginnt. Die Flüssigkeit in der Flasche erwärmt sich dabei so stark, dass deren auf der eisernen Platte stehender Boden leicht abspringen könnte. Um dies zu verhüten, wird unter die Flasche eine 0·8 cm hohe Kautschukplatte gelegt, die man sich leicht selbst aus einem grösseren Stücke schneiden, vielfach auch käuflich erhalten kann. Zur Reinigung des Gases passirt dasselbe zunächst das birnförmige mit Bimssteinstücken gefüllte Gefäss *E*, und dann die Waschflaschen *ff*, die mit Wasser gefüllt sind. Zum Trocknen dienen die mit Schwefelsäure gefüllten Flaschen *gg*. Die Flasche *G* enthält Natronlauge und trägt dicht schliessend die langhalsige Kugel *H*. Sobald der Apparat ausser Gebrauch gesetzt werden soll, schliesst man den Hahn *D*, und verbindet den Schlauch *h* oder *i* mit der Kugel *H*. A. Mermet [1]) hat einen ähnlichen Apparat, der sich auf das Debray'sche Princip gründet, beschrieben. Auch A. Orlowsky [2]) hat einen nicht unpraktischen, hierhergehörigen Apparat construirt.

Sehr interessant ist das von Henry Deacon angewandte Verfahren zur Entwickelung von Chlor durch Oxydation der Chlorwasserstoffsäure. Schon früher (1847) hatte Oxland gefunden, dass wenn ein Gemenge von Chlorwasserstoff und Luft über erhitzte Ziegelsteine geleitet wird, sich der Wasserstoff der Salzsäure mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser verbindet und das Chlor frei wird:

$$2\,HCl + O = H_2O + Cl_2.$$

Deacon fand, dass diese Zersetzung noch bei weitem leichter vor sich geht, wenn man statt der Ziegelsteine kleine mit den Lösungen gewisser Salze (Kupfer-, Blei- und Mangansalze) getränkte Thonkugeln anwendet. Sehr geeignet hat sich hierbei Kupfervitriol (Kupfersulfat) erwiesen. Die Reaction beginnt bei 260^0 und geht am lebhaftesten bei 370 bis 400^0 vor sich. Das Kupfersulfat bleibt dabei, sofern die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wird, unverändert. Erst bei 425^0 wird die Bildung und Verflüchtigung von Chlorkupfer beobachtet. Die zur Anwendung kommende Salzsäure muss frei von Schwefelsäure sein, da sonst die Thonkugeln diese aufnehmen und dadurch bald unwirksam werden (Hasenclever). Das Gasgemisch enthält am besten 5 Vol. Luft und 4 Vol. Chlorwasserstoff. Die Art und Weise der Wirkung des Kupfervitriols ist noch nicht hinreichend erklärt. Vielleicht spielt eine Verbindung $CuSO_4 + 2\,HCl$, welche durch Einwirkung von Salzsäure auf wasserfreien Kupfervitriol entsteht und beim Erhitzen wieder zerfällt, dabei eine wichtige Rolle [3]). Wislicenus [4]) erklärt den Vorgang folgendermassen: Der Kupfervitriol hat nach Erlenmeyer die Constitutionsformel $Cu\begin{cases}OH\\O.SO_2.OH\end{cases}$ ($= CuSO_4 + H_2O$). Bei

[1]) Bull. soc. chem. (2) **21**, 541. — [2]) Zeitschr. annal. Chem. 1872, 38. — [3]) C. Hensgen, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1676. — [4]) N. Arch. ph. nat. (2) **48**, 54.

der Einwirkung der Salzsäure wird nun die an Kupfer gebundene OH-gruppe durch Chlor ersetzt, indem die Verbindung $Cu\begin{cases}Cl\\O.SO_2OH\end{cases}$ entsteht. ($Cu\begin{cases}OH\\O.SO_2.OH\end{cases} + HCl = Cu\begin{cases}Cl\\O.SO_2.OH\end{cases} + H_2O$), diese zerfällt aber in höherer Temperatur nach der Gleichung:

$$2\,Cu\begin{cases}Cl\\O.SO_2.OH\end{cases} = \begin{matrix}CuO.SO_2.OH\\ | \\ CuO.SO_2.OH\end{matrix} + Cl_2.$$

Dies Sulfat geht nun unter Aufnahme von Sauerstoff und Salzsäure in

$$\begin{matrix}Cu\begin{cases}O.SO_2OH\\Cl\end{cases}\\ Cu\begin{cases}OH\\O.SO_2OH\end{cases}\end{matrix}$$

über, eine Verbindung, welche unter Zutritt von weiterer Salzsäure nach folgender Gleichung zerfällt:

$$\begin{matrix}Cu\begin{cases}O.SO_2OH\\Cl\end{cases}\\ Cu\begin{cases}OH\\O.SO_2OH\end{cases}\end{matrix} + HCl = Cl_2 + H_2O + \begin{matrix}CuO.SO_2.OH\\ | \\ CuO.SO_2.OH\end{matrix}$$

also wieder obiges Sulfat liefert, das aufs Neue Salzsäure und Luft aufnehmen kann.

Deacon [1]) gibt noch folgende nähere Bedingungen für die Zersetzung zwischen Luft und Salzsäure bei Gegenwart von Kupfersulfat an. Er hat dieselben durch eine Reihe von Versuchen (seit 1867) in Gemeinschaft mit Hurter und Carey festgestellt.

1. Die Menge der durch ein Molecül Kupfersulfat zersetzten Salzsäure in gleich zusammengesetzten Gasgemischen bei derselben Temperatur hängt davon ab, wie oft die Gasmolecüle durch die Wirksamkeitssphäre des Kupfersulfats gehen.

2. Für alle Geschwindigkeiten der durchströmenden Gase ist für lange Röhren von demselben Querschnitt die Gelegenheit für Wirksamkeit in einer und derselben Zeit dieselbe.

3. In langen Röhren von verschiedenem Querschnitt ist die Gelegenheit für Wirksamkeit die gleiche, wenn die Stromgeschwindigkeiten im umgekehrten Verhältniss zu den Quadraten der Röhrendurchmesser stehen.

4. In porösen Massen nimmt die Wirksamkeit in geradem Verhältniss mit der Geschwindigkeit zu.

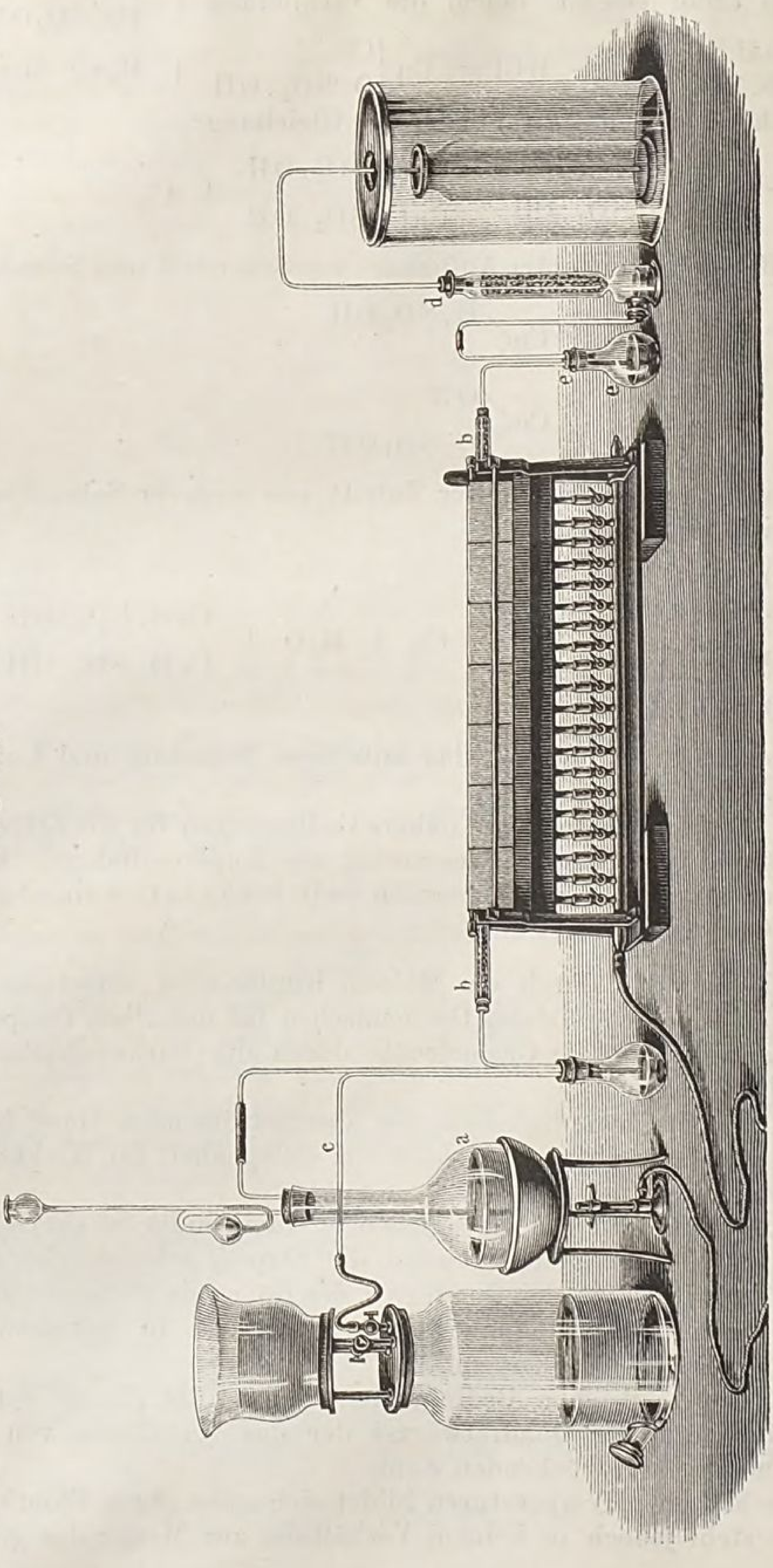
5. Unter sonst gleichen Bedingungen variirt die Menge der zersetzten Salzsäure mit der Quadratwurzel der das Verhältniss von Salzsäure und Sauerstoff ausdrückenden Zahl.

6. Bei sehr hohen Temperaturen bildet sich zwar etwas Chlorkupfer, dessen Menge steht jedoch in keinem Verhältniss zur Menge des gebildeten Chlors.

[1]) Chem. Soc. J. 1872, 725.

7. Die Wirksamkeit des Kupfersalzes erstreckt sich auch auf Gas-

Fig. 131.



molecüle, welche nicht mit dem Salze in Berührung waren; die Zersetzung der Salzsäure findet also unter Bedingungen statt, unter welchen ein stoff-

licher Austausch zwischen dem Kupfersalz auf der einen und Salzsäure und Luft auf der anderen Seite nicht stattfinden kann.

Es erscheint auffallend, dass die Salzsäure durch Sauerstoff in Chlor und Wasser zersetzt wird, da doch anderseits Chlor und Wasser im Sonnenlicht, wie wir weiter unten sehen werden (S. 284), sich zu Sauerstoff und Salzsäure umsetzen. Dieser anscheinende Widerspruch findet aber in den betreffenden Bildungswärmen seine Erklärung [1]). Bei der Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserdampf werden (für 1 Mol. H_2O) 56888 Wärmeeinheiten frei und bei der Bildung von 2 Mol. Salzsäure 44002 Wärmeeinheiten. Die Wärme, welche bei der Bildung der der Gleichung

$$2\,HCl + O = Cl_2 + H_2O$$

entsprechenden Menge von Salzsäure, frei wird, ist also kleiner als die Bildungswärme des Wassers, deshalb ist eben ein Zerfall der Salzsäure möglich. Bei der Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff zu flüssigem Wasser werden aber 68360 Wärmeeinheiten [2]) frei (indem die latente Wärme des Dampfes und seine Temperatur hinzukommen), bei der Vereinigung von 2 Atom Wasserstoff mit 2 Atom Chlor zu 2 Mol. in Wasser gelöster Salzsäure aber 78630 Wärmeeinheiten (indem die Auflösungswärme der Salzsäure in Wasser hinzukommt), hier ist also die Bildungswärme der Salzsäure grösser als die des Wassers, und folglich kann in wässriger Lösung umgekehrt Chlor sich mit Wasser zu Sauerstoff und Salzsäure umsetzen.

Zugleich geht hieraus hervor, dass bei dem Deacon'schen Process durch den Zerfall der Salzsäure Wärme frei wird, nämlich 56888 — 44002 = 12886 Wärmeeinheiten für jedes Sauerstoffatom.

Der Deacon'sche Process lässt sich durch folgenden Apparat, Fig. 131, illustriren. In einem Verbrennungsofen liegt das schwer schmelzbare Rohr *bb*, das mit kleinen porösen Thonkugeln, die mit einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol getränkt und dann getrocknet sind, gefüllt ist. Das Rohr wird gelinde erhitzt und dann aus Kolben *a* Chlor und aus einem Gasometer durch das Rohr *c* Luft hindurchgeleitet. Es entweicht dann ein Gemenge von Chlor, Stickstoff, Luft und Salzsäure.

Die Salzsäure wird in *e* durch Wasser absorbirt und die in *d* durch Chlorcalcium getrockneten Gase in eine Flasche geleitet. Da sie schwerer als Luft sind, so wird diese aus der Flasche entfernt, und man kann dann das Chlor durch seine charakteristischen Eigenschaften nachweisen. Im Uebrigen enthält das Gasgemisch nur wenige Procente Chlor. Das Kupfersulfat bleibt, wie schon angegeben, unverändert, so dass die Thonkugeln lange Zeit zu demselben Zweck benutzt werden können. Nach den neuesten Untersuchungen soll es zweckmässiger sein, statt Kupfersulfat Kupferchlorid anzuwenden [3]).

[1]) J. Thomsen, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 955. Die dort angegebenen Zahlen sind den neueren Bestimmungen entsprechend verändert.

[2]) Nach S. 56 werden beim Verbrennen von 1 Thl. Wasserstoff 34180 Wärmeeinheiten frei, also beim Verbrennen von 2 Thln. Wasserstoff (damit H_2O entsteht) 68360 Wärmeeinheiten.

[3]) Auch mannigfache andere Substanzen sind vorgeschlagen und patentirt. So leitet Weldon (Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 341) ein Gemisch von Salzsäure und atmosphärischer Luft über mit Platinschwamm belegten Asbest oder

Aehnlich wie auf Salzsäure wirkt Sauerstoff auf wasserfreies Magnesiumchlorid. Dies geht beim Erhitzen im Luftstrom unter Entwickelung von Chlor in Magnesiumoxyd: Mg O (Magnesia), über:

$$MgCl_2 + O = MgO + Cl_2.$$

Durch Auflösen der Magnesia in Salzsäure wird wieder Magnesiumchlorid erhalten, welches dann von Neuem zur Chlordarstellung benutzt werden kann [1]).

Wie schon gesagt, ist das Chlorgas grünlichgelb. Nach Schönbein [2]) ist die Farbe desselben um so dunkler, je wärmer es ist. Es riecht eigenthümlich, sein Geruch darf aber nur, wenn sich das Gas in der Luft verbreitet, versucht werden, es stumpft die Geruchsorgane völlig ab. Es lässt sich, selbst stark mit Luft vermischt, nicht einathmen, erregt heftigen Reiz in der Luftröhre, Husten, Brustbeklemmung, Blutspeien. Man kann nicht vorsichtig genug beim Arbeiten mit dem Gase sein und wer kranke Lungen hat, bleibe davon. Schnupfen und fieberhafter Zustand sind die gewöhnlichen Folgen des Experimentirens mit Chlor, wobei übrigens eine Cigarre ein treffliches Schutzmittel abgibt. Es wird auch empfohlen, mit Weingeist befeuchtete Leinwand um Nase und Mund zu binden. Der Dunst von warmem Wasser, schwefelwasserstoffhaltige Luft, Anilindunst sind Gegenmittel.

Das specifische Gewicht des Chlorgases ist nach Gay-Lussac und Thénard 2·47, nach Bunsen 2·4482. Ludwig [3]) hat das specifische Gewicht bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Es ist dasselbe bei

20°	50°	100°	150°	200°
2·4807	2·4783	2·4685	2·4609	2·4502.

Erst etwa bei 200° folgt das Gas dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze. Aus dem von Stas gefundenen Atomgewicht berechnet sich das specifische Gewicht zu 2·45012.

Das Absorptionsspectrum des Chlors erhält man, wenn man Licht durch eine dicke Schicht von Chlorgas hindurchgehen lässt (von 1·5 m Dicke an, bei 4·68 m sehr glänzend) und das austretende Licht durch zwei Prismen zerlegt. Es besteht aus zahlreichen unregelmässig gruppirten Linien, die verschieden an Stärke und Feinheit sind; sie beginnen im grünlichen Theil hinter Linie *b*, sind sehr ausgeprägt bei 1800 der Kirchhof'schen Scala und gehen über *F* bis Linie 2110. Das Violett ist also fast ganz absorbirt. Das Spectrum lässt sich sehr gut im Knallgaslicht beobachten. Das Sonnenspectrum ist nur bis 2110 durch Chlor sichtbar, darüber hinaus wird alles Licht absorbirt [4]). Das Chlor absorbirt also vorzugsweise den Theil des Spectrums, welcher reich an chemischen (also auch an sehr brechbaren) Strahlen ist.

Wird das Chlorgas Lichtstrahlen von hoher Brechbarkeit ausgesetzt, so vergrössert sich nach E. Budde [5]) das specifische Volum desselben und

sonst einen porösen Körper, auf dem Platin niedergeschlagen, Henderson (Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 650) über Tiegel oder Blöcke, die aus viel Eisenoxyd und wenig Thon bestehen (bei einer Temperatur von 200°).

[1]) Noch andere Methoden zur Chlordarstellung siehe bei der technischen Darstellung des Chlors.

[2]) J. pr. Chem. **55**, 154. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1868, 232. — [4]) Morren, Compt. rend. **68**, 376; Gernez, Compt. rend. **74**, 660. — [5]) Pogg. Ann. **144**, 213.

contrahirt sich im Dunklen wieder. Budde schloss hieraus, dass das Molecül Chlor (Cl_2) durch Licht in seine beiden Atome zerfalle. Es lässt sich jedoch das Verhalten auch durch die eben besprochene grosse Absorptionsfähigkeit[1]) des Chlors für stark brechbare Strahlen und die geringe für die wenig brechbaren erklären. Danach ist die Annahme des Zerfalls der Chlormolecüle durch Licht nicht nothwendig, Budde[2]) hält sie aber doch für sehr wahrscheinlich.

Das Emissionsspectrum entsteht beim Hindurchschlagen elektrischer Funken durch Chlorgas von gewöhnlichem, besser von vermindertem Druck. Sehr schön lässt es sich vermittelst eines Geissler'schen Rohrs erhalten. Das Spectrum zeigt sehr charakteristische Linien, von denen die meisten im Hellblau und Grün liegen. Salet[3]) hat dasselbe genau gezeichnet und die Wellenlängen aller Linien bestimmt. Es beginnt mit einem in vier Linien auflösbaren Band, dessen Wellenlänge ungefähr 6670 ist, dann folgen neun Linien, welche zum Theil wieder in mehrere feinere auflösbar sind. Die letzte Linie hat eine Wellenlänge von 4130[4]). Das Absorptionsspectrum ist wahrscheinlich von dem Emissionsspectrum verschieden. Das specifische Brechungsvermögen $\left(\frac{n-1}{d}\right)$ des Chlors ist 0·279 bis 0·301, das Refractionsäquivalent 9·9 bis 10·7[5]). Die specifische Wärme des Chlors (für constanten Druck) ist = 0·1214, wenn die specif. Wärme des gleichen Gewichts Wasser = 1·000 ist.

Von Wasser wird das Chlorgas in mässiger Menge absorbirt, die entstehende gesättigte Lösung Chlorwasser (*Aqua chlorata*, *Liquor chlori*, *Chlorum solutum* der Apotheken) genannt, ist gelb, schmeckt zusammenziehend und besitzt den Geruch des Gases. Nach Pelouze nimmt Wasser von 9 bis 10° C. die grösste Menge des Gases auf, nämlich 2·75 Volumen desselben (oder 0·87269 Gewichtsprocent), unterhalb und oberhalb dieser Temperatur weniger; nach Schönfeld[6]) ist der Absorptionscoefficient zwischen 11 und 41·5° $= 3{\cdot}0361 - 0{\cdot}046196\,t + 0{\cdot}0001107\,t^2$.

Es absorbirt also ein Volum Wasser folgende Volum Chlor, letztere auf 0° und 760 mm Druck berechnet[7]).

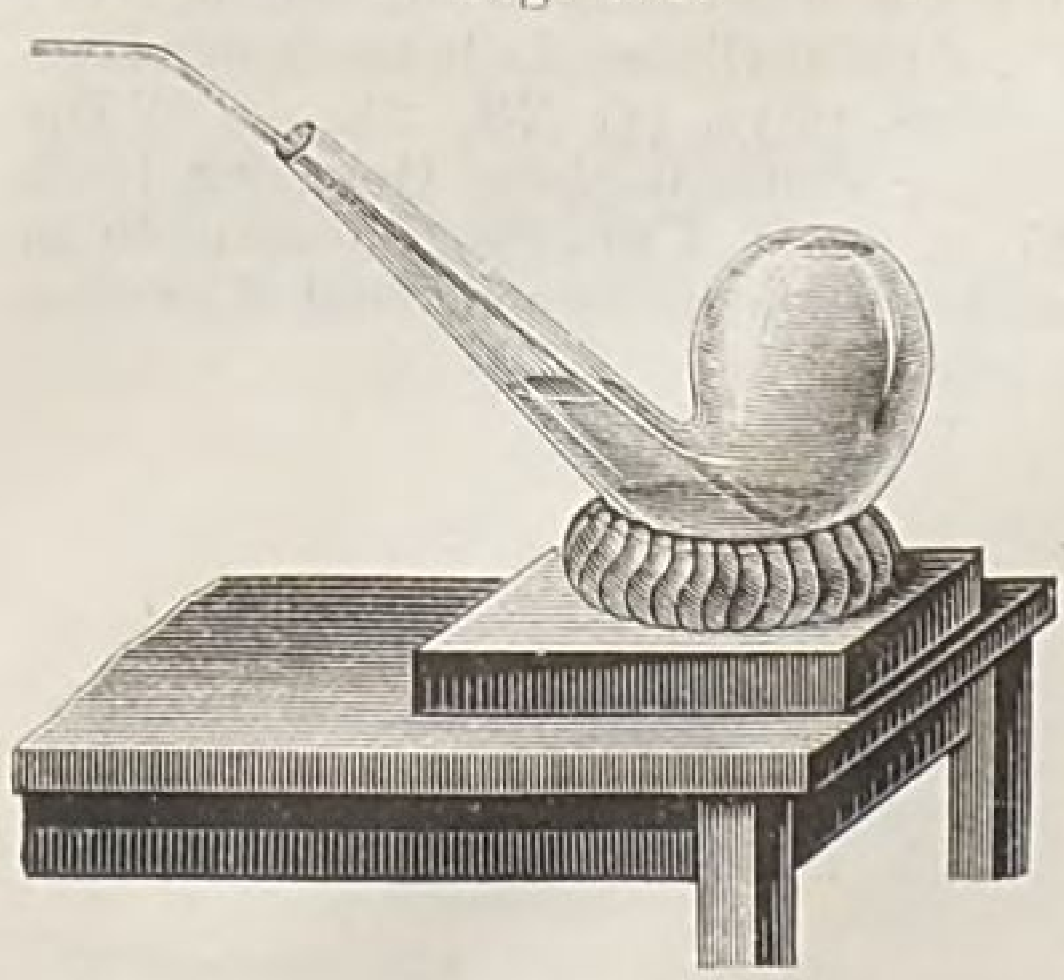
[1]) Tyndall, Pogg. Ann. **116**, 10. — [2]) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **6**, 477; vergl. dagegen Roscoe und Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie, Braunschweig, 1877, **1**, 103. — [3]) Ann. chim. phys. (4) **28**, 24. — [4]) Die Wellenlängen in $^1/_{10000000000}$ m. — [5]) Gladstone, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 250. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **93**, 26 und **95**, 8. — [7]) Um die Raumtheile in Gewichtsprocente (Gehalt in 100 cbcm Chlorwasser) umzurechnen, sind dieselben mit 0·317344 (*log* = 0·5015303 — 1) zu multipliciren.

Temperatur	Raumtheile.	Unterschied.	Temperatur	Raumtheile.	Unterschied.
10⁰	2·5852	0·0439	26⁰	1·9099	0·0404
11	2·5413	0·0436	27	1·8695	0·0400
12	2·4977	0·0434	28	1·8295	0·0400
13	2·4543	0·0432	29	1·7895	0·0396
14	2·4111	0·0430	30	1·7499	0·0395
15	2·3681	0·0428	31	1·7104	0·0392
16	2·3253	0·0425	32	1·6712	0·0390
17	2·2828	0·0423	33	1·6322	0·0388
18	2·2405	0·0421	34	1·5934	0·0384
19	2·1984	0·0419	35	1·5550	0·0384
20	2·1565	0·0417	36	1·5166	0·0381
21	2·1148	0·0414	37	1·4785	0·0379
22	2·0734	0·0412	38	1·4406	0·0377
23	2·0322	0·0410	39	1·4029	0·0374
24	1·9912	0·0408	40	1·3656	
25	1·9504	0·0405			

Ist Chlor mit einem anderen Gase, z. B. Wasserstoff oder Kohlensäure, gemischt, so wird bei 11 bis 38⁰ mehr davon absorbirt als dem Dalton-Henry'schen Gesetz entspricht. (Vgl. S. 182.)

Nach J. Thomsen[1]) werden beim Auflösen von 71 Thln. Chlor in 18000 Thln. Wasser 4870 Wärmeeinheiten entwickelt, nach Berthelot[2]) schwankt die Auflösungswärme der gleichen Menge zwischen 3280 und 7540 Wärmeeinheiten. Diese Schwankung erklärt Berthelot durch eine partielle Einwirkung des Chlors auf Wasser und durch die Gegenwart von sehr unbedeutenden Mengen fremder Substanzen (z. B. Cl_2O oder HOCl), welche zur Bildung von Salzsäure und Oxyden des Chlors Veranlassung geben und so einen wesentlichen Einfluss auf die entwickelte Wärmemenge haben.

Fig. 132.

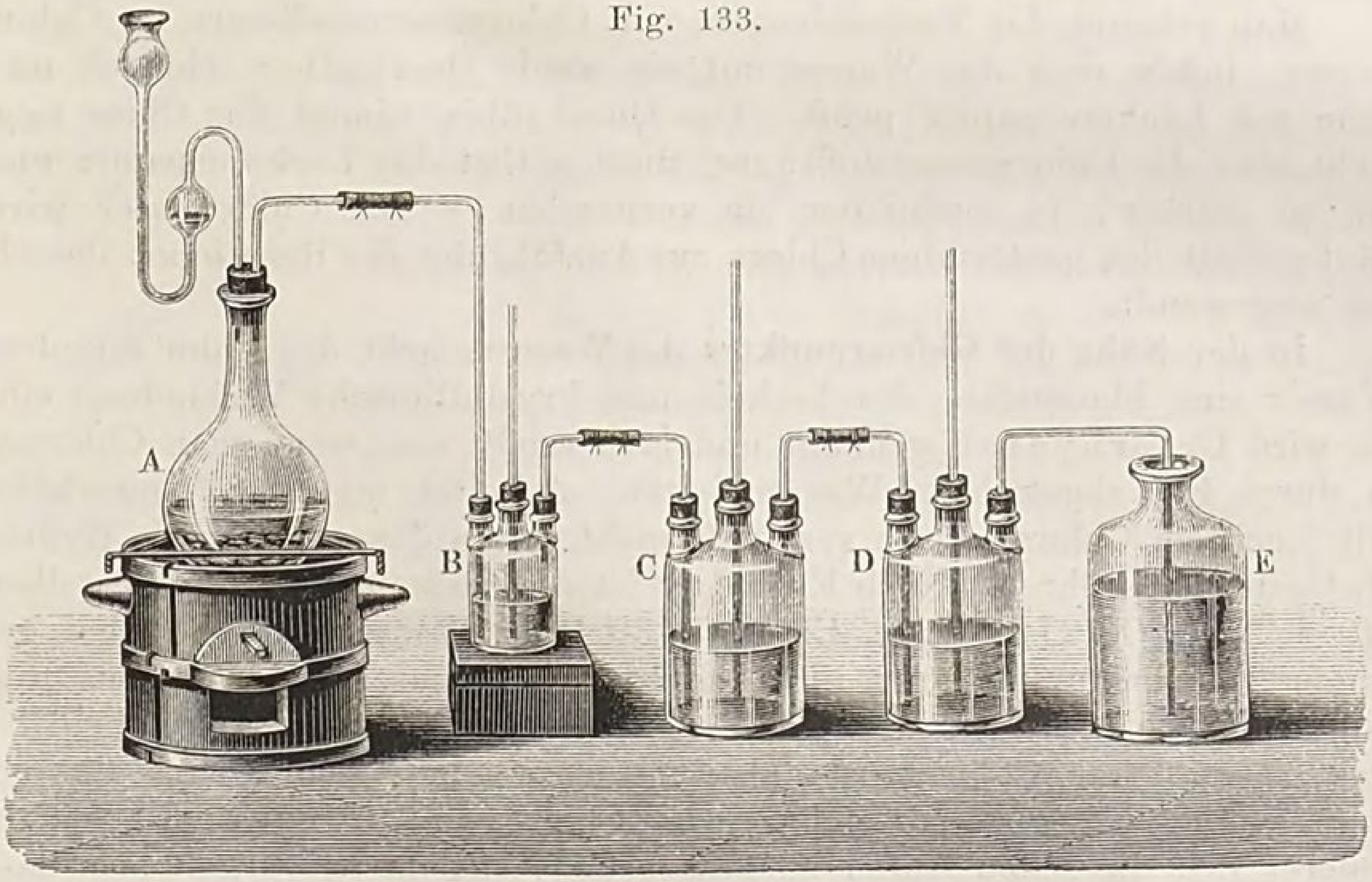


Ein vortreffliches Verfahren zur Bereitung des Chlorwassers, ist von Liebig angegeben. Man füllt eine Retorte mit kaltem destillirten Wasser so weit, dass das Wasser noch in den Hals derselben reicht, legt sie, wie es aus Fig. 132 ersichtlich, auf einen Strohkranz und leitet nun das aus Salzsäure mittelst Braunstein entwickelte Chlorgas durch ein langes Gasleitungsrohr in den Bauch

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 710. — [2]) Compt rend. 76, 1514.

der Retorte. Das Gas wird theils bei dem Durchgehen durch das Wasser absorbirt, theils sammelt es sich über dem Wasser an und drängt das Wasser in den Hals der Retorte. Man braucht dann nur die Retorte, ohne sie aufzunehmen schüttelnd zu bewegen, um das Wasser, in Folge des Absorbirtwerdens des Gases, sinken zu machen und erhält in kurzer Zeit ein gesättigtes Wasser ohne im mindesten durch das Gas belästigt zu werden. Zum Gelingen der Operation ist erforderlich, dass das Gasleitungsrohr durch eine Kautschukverbindung (aus schwarzem Kautschuk) beweglich gemacht ist und dass man das Gas nicht früher in die Retorte treten lässt, als bis die Luft aus dem Entwickelungsgefässe möglichst vollständig verdrängt ist. Sollte sich bei Unterlassung der letzteren Vorsichtsmaassregel doch eine nicht absorbirbare Gasblase in der Retorte zeigen, so muss man diese aus dem Halse der Retorte entweichen lassen. Gibt man viel Braunstein und wenig Salzsäure in die Gasentwickelungsflasche, so braucht das Gas nicht gewaschen zu werden (S. 272).

Fig. 133.



Dies Verfahren der Bereitung des Chlorwassers ist in mancher Beziehung geeigneter als das von einer anderen ausgezeichneten Autorität empfohlene Verfahren, nach welchem man Flaschen, die mit gut passenden Glasstöpseln verschliessbar sind, zur Hälfte mit dem Wasser füllt, Chlorgas in dasselbe leitet, bis über dem Wasser das gelbe Gas steht, die Flaschen verschliesst, das Wasser mit dem Gase schüttelt und das Einleiten von Gas, sowie das Schütteln wiederholt. Theils schüttelt man das Wasser mit lufthaltigem Gase, theils schüttelt man es unter vermindertem Drucke, so lange noch etwas von dem Gase absorbirt wird. Der einzige Uebelstand, den das Liebig'sche Verfahren hat, zeigt sich beim Ausgiessen aus der Retorte; es werden indess jetzt für den Zweck Retorten angefertigt, die auf dem Bauche tubulirt sind.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Chlorwasser wendet man ein System Woulf'scher Flaschen (Fig. 133) an, die etwa halb mit Wasser

gefüllt sind. Der Kolben *A* muss dann eine hohe Sicherheitsröhre tragen, da die Flüssigkeitssäule in demselben dem Druck in den Woulf'schen Flaschen das Gleichgewicht halten muss.

Das Chlorwasser hält sich unverändert, wenn es im Dunkeln aufbewahrt wird; durch Einwirkung von Licht erleidet es aber eine Veränderung, das Chlor zersetzt Wasser, verbindet sich mit dessen Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure und der Sauerstoff des Wassers wird in Gasgestalt frei:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

Man bewahrt deshalb die Flaschen mit Chlorwasser im Keller und in Hüllen von Pappe oder in schwarzen Gläsern auf. Die Wirkung des Lichtes ist um so kräftiger, je intensiver das Licht; sie zeigt sich sehr bald im directen Sonnenlicht, äussert sich aber sehr allmälig bei gewöhnlichem zerstreuten Tageslichte [1]). Sobald das Wasser eine gewisse Menge Säure enthält, scheint die Zersetzung aufzuhören.

Man erkennt das Vorhandensein von Chlorwasserstoffsäure im Chlorwasser, indem man das Wasser mit ein wenig Quecksilber schüttelt und dann mit Lackmuspapier prüft. Das Quecksilber nimmt das Chlor weg, nicht aber die Chlorwasserstoffsäure, diese röthet das Lackmuspapier und um so stärker, je reichlicher sie vorhanden. — Das Chlorwasser wird häufig statt des gasförmigen Chlors zur Ausführung der Reactionen desselben angewandt.

In der Nähe des Gefrierpunktes des Wassers geht das Chlor mit dem Wasser eine blassgelbe, durchscheinende krystallinische Verbindung ein; sie wird Chlorhydrat genannt und man erhält sie, wenn man Chlorgas in durch Eis abgekühltes Wasser leitet. Arbeitet man bei Winterkälte mit feuchtem Chlorgase, so verstopft nicht selten das entstehende Hydrat die Gasleitungsröhren. Nach Faraday ist die Zusammensetzung desselben $Cl_2 + 10H_2O$ (27·70 Proc. Chlor 72·30 Proc. Wasser). Schon bei geringer Temperaturerhöhung gibt es unter Aufbrausen Chlorgas aus und hinterlässt Chlorwasser, im zugeschmolzenen Rohr zerfällt es erst bei 38^0. Das freiwerdende Chlor wird dabei unter seinem eignen Druck flüssig; beim Abkühlen regenerirt sich wieder Chlorhydrat. Göpner [2]) hat in neuerer Zeit die schon früher ausgesprochene Ansicht hervorgehoben, dass das Chlorhydrat unterchlorige Säure enthalten könne. In diesem Falle wirkte das Chlor zuerst auf Wasser ein, gemäss der Gleichung:

$$Cl_2 + HOH = ClOH + HCl,$$

und das Chlorhydrat hätte die Zusammensetzung: $HCl + HOCl + 9H_2O$. Es ist jedoch diese Annahme keineswegs bewiesen [3]). Für dieselbe spricht, dass beim Eintropfen von Salzsäure in wässrige unterchlorige Säure, welche auf 2 bis 3^0 erkaltet ist, das Ganze zu Chlorhydrat erstarrt [4]).

Das Chlorhydrat krystallisirt in Nadeln und rhombischen Octaëdern und ist bei — 50^0 fast weiss. Es lässt sich von einem Orte einer ge-

[1]) Bezüglich des Vorschlages von Wittwer, auf diese Weise die chemische Wirkung des Lichtes zu messen, siehe Wittwer, Pogg. Ann. **94**, 597 und Ann. Chem. Pharm. Suppl. **4**, 63, Bunsen und Roscoe, Pogg. Ann. **96**, 373.

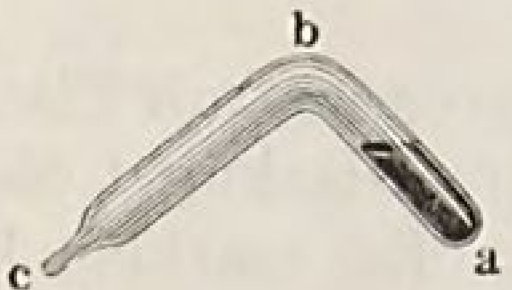
[2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 287. — [3]) Vgl. Schiff, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 419. — [4]) Pelouze, Ann. chim. phys. (3) **7**, 185.

schlossenen Flasche zum anderen sublimiren, und hat ein specifisches Gewicht von etwa 1·2.

Nach Davy und Faraday lässt sich das Chlorgas bei 15° C. schon durch einen Druck von 4 Atmosphären in den tropfbar flüssigen Zustand überführen, nach Niemann indess doch erst bei einem Druck von 6 Atmosphären bei 0° und $8^1/_2$ Atmosphären bei 12·5°. Bei — 35° (in einer Kältemischung von starrer Kohlensäure und Aether) wird es unter gewöhnlichem Druck flüssig, erstarrt aber selbst bei — 90° noch nicht. Das verflüssigte Chlor ist eine dunkelgrüngelbe (nach Niemann reingelbe) dünne Flüssigkeit von 1·33 specifischem Gewicht. Es siedet bei — 33·6° bei 0·76 m Druck, bricht das Licht schwächer als Wasser und ist Nichtleiter der Elektricität.

Zur Darstellung des tropfbar flüssigen Chlors ohne kräftig wirkende Kältemischungen lässt man die Materialien zur Entwickelung von Chlorgas, also Salzsäure und Braunstein (Niemann) oder zweifach-schwefelsaures Kalium, Kochsalz und Braunstein (Mohr), in starken, zugeschmolzenen Glasröhren auf einander wirken oder lässt man Chlorhydrat in solchen Röhren sich zerlegen (Davy und Faraday). Am besten wendet man dabei ein knieförmig gebogenes Rohr, Fig. 134, an. In den Schenkel *ab* bringt man das Chlorhydrat und erwärmt dasselbe durch laues Wasser, während man *bc* in eine Kältemischung taucht. Es zerfällt dann das Chlorhydrat und das flüssige Chlor destillirt in den Schenkel *bc* über. Die flüssiges Chlor und Wasser enthaltenden Röhren werden am besten im Dunkeln aufbewahrt und möglichst wenig ans Tageslicht gebracht, da sich im Licht freier Sauerstoff bilden kann (S. 284), der, da er nicht comprimirbar, die Röhren zerschmettern würde [1]). Melsens [2]) bringt in den Schenkel *ba* mit trocknem Chlor gesättigte Holzkohle, und erhitzt denselben dann im siedenden Wasserbade. Das sich entwickelnde Chlor verdichtet sich wie vorher in dem abgekühlten Schenkel *bc*.

Fig. 134.



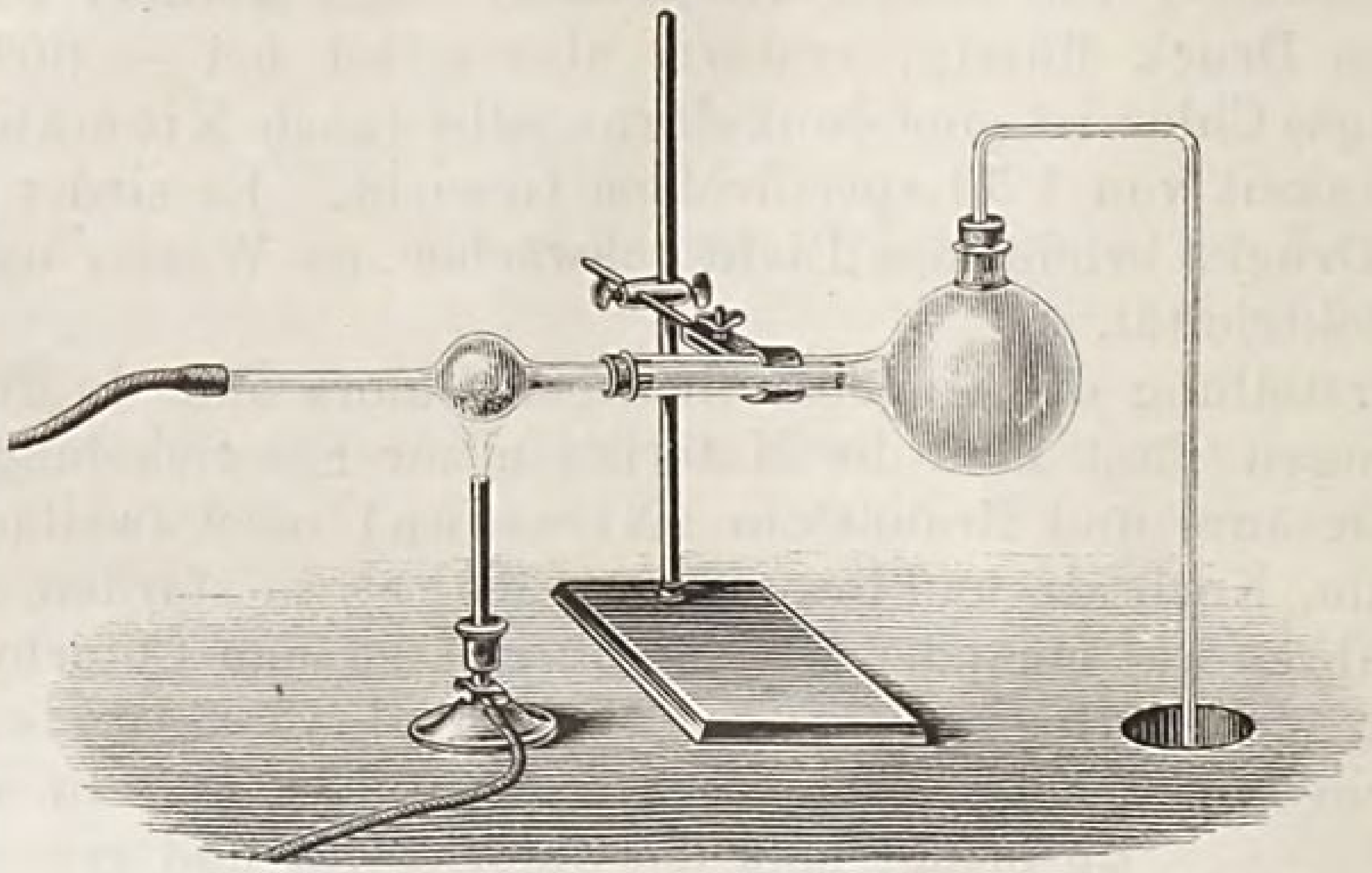
Das Chlor ist nicht brennbar und verbindet sich nicht direct mit Sauerstoff, ungeachtet viele Verbindungen der beiden Elemente auf indirectem Wege erhalten werden können. Auch mit Stickstoff und Kohlenstoff (und Fluor) verbindet es sich nicht direct, sonst aber mit allen übrigen Elementen, nichtmetallischen sowohl als metallischen. Lässt man z. B. Chlorgas zu Schwefel treten, so entsteht Chlorschwefel, ebenso wird Chlorphosphor gebildet beim Zusammentreffen von Phosphor und Chlorgas. Die Vereinigung erfolgt in letzterem Falle sogar unter Feuererscheinung, und auch bei der Vereinigung des Chlors mit den Metallen zeigt sich diese nicht selten. Gepulvertes Arsen oder Antimon und Wismuth geben das Schauspiel eines Feuerregens, wenn man sie, namentlich etwas erwärmt, in einen Cylinder mit Chlorgas fallen lässt. Zusammengewickeltes unechtes Blattgold (Messing) wird in dem Gase glühend, und ist dasselbe an einem dünnen Drahte von Messing, Neusilber, Kupfer oder Eisen befestigt, so entzündet es diese.

[1]) Nach anderen Angaben wird unter starkem Druck das Wasser nicht vom Chlor zersetzt; vergl. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. **85**, 375.

[2]) Compt. rend. **77**, 781.

Metallisches Natrium überzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorgas mit einer weissen Kruste von Kochsalz, welche die weitere Einwirkung hindert. Bei starkem Erhitzen erfolgt aber Verbrennung des Metalls mit gelber Flamme und ganz ausserordentlicher Lichtintensität [1]). Zur Ausführung des Versuches bedient man sich des Apparats Fig. 135.

Fig. 135.



In dem Kugelrohr befindet sich das Natrium in bohnengrossen, mit Fliesspapier gut abgetrockneten Stückchen. Die grössere leere Glaskugel dient dazu, um in derselben den Kochsalzanflug zu zeigen. Bei starkem Erhitzen des Natriums wird auch ein sehr rascher Chlorstrom völlig absorbirt. Zur Verbrennung von unechtem Blattgold (Rauschgold, Messingfolie) wird dasselbe in 15 bis 20 cm lange und 2 bis 3 cm breite Streifen geschnitten, und diese vermittelst eines Drahtes an eine Korkscheibe (Fig. 136) befestigt. Erhitzt man einen solchen Streifen in der Gasflamme zum Glühen, und taucht ihn in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, so verbrennt derselbe unter lebhafter Lichterscheinung. Will man Drähte, am besten solche von Messing (dünne Klaviersaite) oder Neusilber, verbrennen, so muss man dieselben möglichst dünn wählen und das untere Ende derselben, wie schon gesagt, mit Blattgold und zwar sehr dünnem (sogenanntem Goldschaum) etwa 2 cm hoch locker umwinden. Beim Hineinbringen in eine mit Chlor gefüllte Flasche (Fig. 137) erglüht der Goldschaum von selbst und überträgt die Entzündung auf den Draht.

Fig 136.



Zur Verbrennung von Arsen oder Antimon in Chlorgas bedient man sich einer Flasche (Fig. 138), welche durch einen weiten Gummischlauch mit einem Kölbchen, das die gepulverten Metalloide enthält, verbunden ist. Hebt man das Kölbchen empor und bewirkt durch gelindes Klopfen ein Herabfallen des Pulvers, so erglüht dies sogleich in dem Chlorgas und bildet einen glänzenden Feuerregen. Damit der hierbei sich bildende weisse Dampf einen Ausweg findet und nicht die Flasche zersprengt, darf die Flasche durch den Kork nicht dicht verschlossen sein. Der Dampf besteht

[1]) Heumann, Anleitung zum Experimentiren, S. 181.

aus Chlorantimon oder Chlorarsen und ist sehr giftig, weswegen man sich vor Einathmen desselben sehr in Acht nehmen muss. Der Boden der Flasche wird zweckmässig mit einer Sandschicht bedeckt, um, wenn die

Fig. 137.

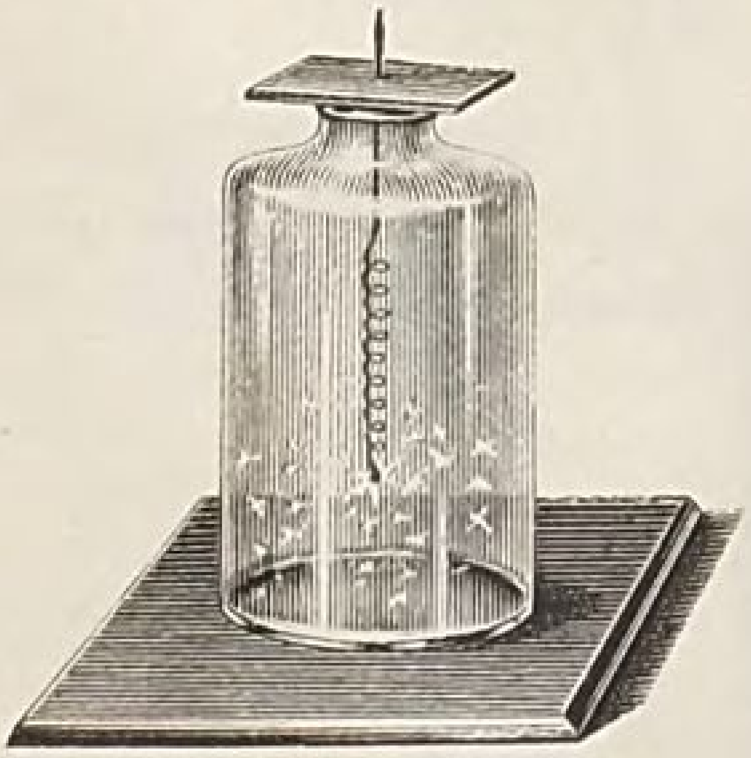


Fig. 138.



glühenden Theilchen zu Boden fallen, ein Zerspringen der Flasche zu verhüten. — Phosphor wird in einem eisernen Löffelchen in eine mit Chlor gefüllte Flasche gebracht. Derselbe entzündet sich bald von selbst, und verbrennt mit fahler, schwach leuchtender Flamme zu Phosphorpentachlorid, PCl_5, das als gelber, krystallinischer Anflug die Wände der Flasche überzieht.

Wie man sieht, hat also das Chlor bei gewöhnlicher Temperatur ein ebenso grosses Vereinigungsstreben, wie es der Sauerstoff meistens erst in höherer Temperatur zeigt. Chlorwasser löst die Metalle, sogar Goldblättchen, mit grosser Leichtigkeit zu Chloriden. Bei sehr niedriger Temperatur ist das Vereinigungsstreben des Chlors sehr schwach. Selbst die Metalle Kalium und Natrium behalten bei — 80° C. in flüssigem Chlor den Metallglanz und das flüssige Chlor lässt sich über Antimon destilliren. Aber Arsen, Phosphor, Schwefel verbinden sich noch bei — 90° C. mit Chlor [1]).

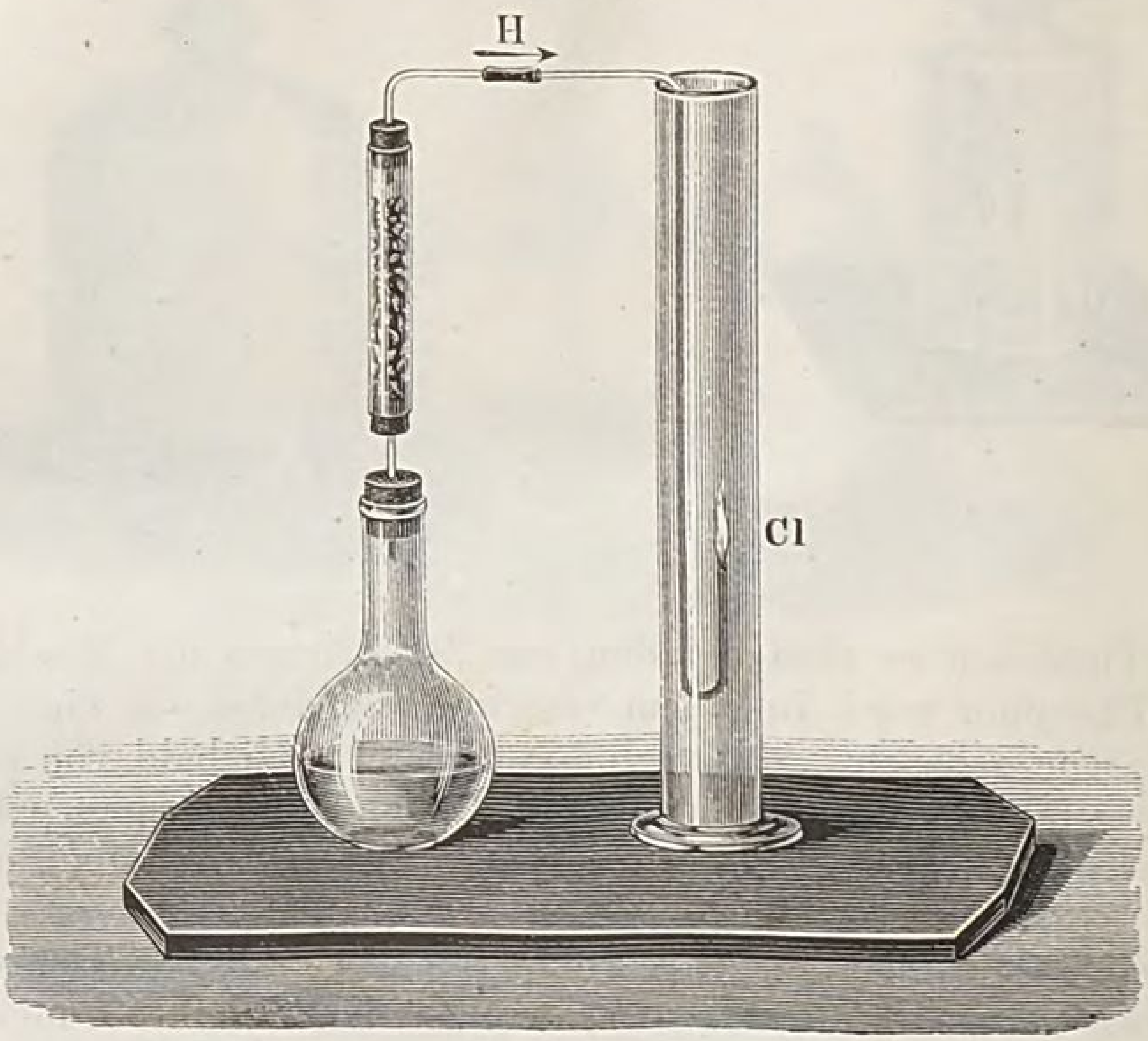
Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten von Chlor zu Wasserstoff. Vermischt man Chlorgas und Wasserstoffgas, so erfolgt keine Vereinigung der beiden Elemente zu Chlorwasserstoffsäure, wenn das Gemisch im Dunkeln aufbewahrt wird, aber im gewöhnlichen zerstreuten Tageslichte geht die Vereinigung allmälig vor sich, und wenn ein directer Sonnenstrahl das Gemisch trifft, so tritt sie augenblicklich unter heftiger Explosion ein. Auch das Licht eines brennenden Magnesiumdrahtes, das einer Stickoxyd-Schwefelkohlenstoffflamme oder der elektrische Funke bringt das Gemisch zum Explodiren. Nach Draper [2]) erlangt das Chlorgas dadurch, dass es längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, die Eigenschaft, sich auch im Dunklen mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure zu vereinigen. Roscoe und Bunsen [3]) haben jedoch gezeigt, dass dies nicht

[1]) Ann. Chem. Pharm. **56**, 160. — [2]) Phil. Mag. 1845, **27**, 327 und 1857, **14**, 161. — [3]) Pogg. Ann. **100**, 481.

der Fall ist. Bringt man aber nach Bunsen genau gleiche Volumina von ganz luftfreiem Chlor und Wasserstoff zusammen, so findet die Verbindung auch im Tageslichte unter Explosion statt.

Bringt man eine Wasserstoffflamme in einen mit Chlor gefüllten Cylinder, so brennt sie mit bläulicher Flamme und Verbreitung dicker Nebel von Chlorwasserstoffsäure fort (Fig. 139). Umgekehrt kann man

Fig. 139.



auch Chlor in einer Wasserstoffatmosphäre entzünden, Fig. 140. Die Flamme ist schwach grünlich, zeigt ein continuirliches schwaches Spectrum, dessen hellste Stelle im Grün und hat eine sehr niedrige Temperatur. Bringt man in ein vor dem Licht geschütztes Gemisch von Chlor und Wasserstoff eine Flamme, so tritt unter eigenthümlichem Geräusch Verbindung ein.

Poröse Körper, wie z. B. Holzkohle, absorbiren Chlor sehr lebhaft und unter Wärmeentwickelung. Bei genügender Abkühlung nehmen einige Kohlensorten fast ihr gleiches Gewicht an Chlor auf. Das so verdichtete Chlor zeigt sehr viel stärkere Affinitäten als das gasförmige. Es verbindet sich direct und ohne Mitwirkung von Wärme und Licht mit Wasserstoff zu Salzsäure mit Schwefligsäureanhydrid zu Sulfurylchlorid SO_2Cl_2, während solche Vereinigung bei Anwendung von gasförmigem Chlor (wie wir bezüglich des Wasserstoffs eben gesehen) nur unter Mitwirkung dieser Medien statt hat[1]).

Aus dem grossen Vereinigungsstreben zwischen Chlor und Wasserstoff erklären sich die Wirkungen, welche das Chlor auf wasserstoffhaltige Körper und bei Gegenwart von Wasser ausübt. Es zersetzt, wie schon oben gesagt, unter Mitwirkung von Licht das Wasser; es zersetzt das

[1]) Melsens, Compt. rend. 76, 92.

Wasser, wenn man das Gas, mit Wasserdampf gemengt, durch eine glühende Porcellanröhre leitet; es zersetzt das Ammoniak; es zersetzt Schwefelwasserstoff, Jodwasserstoff u. s. w.:

$$H_2O + Cl_2 = 2\,HCl + O,$$
$$H_2S + Cl_2 = 2\,HCl + S,$$
$$2\,HJ + Cl_2 = 2\,HCl + J_2,$$
$$NH_3 + Cl_3 = 3\,HCl + N.$$

Es zersetzt auch fast alle organischen Verbindungen. Bringt man Papier, das mit erwärmtem Terpentinöl (Kohlenwasserstoff: $C_{10}H_{16}$) getränkt ist, an einem hakenförmigen Drahte in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder, so wird der Wasserstoff des Terpentinöls verbrannt, es entsteht Chlorwasserstoffsäure, und der Kohlenstoff scheidet sich als Russ aus. Senkt man eine angezündete Kerze in Chlorgas, so erlischt die Flamme,

Fig. 140.

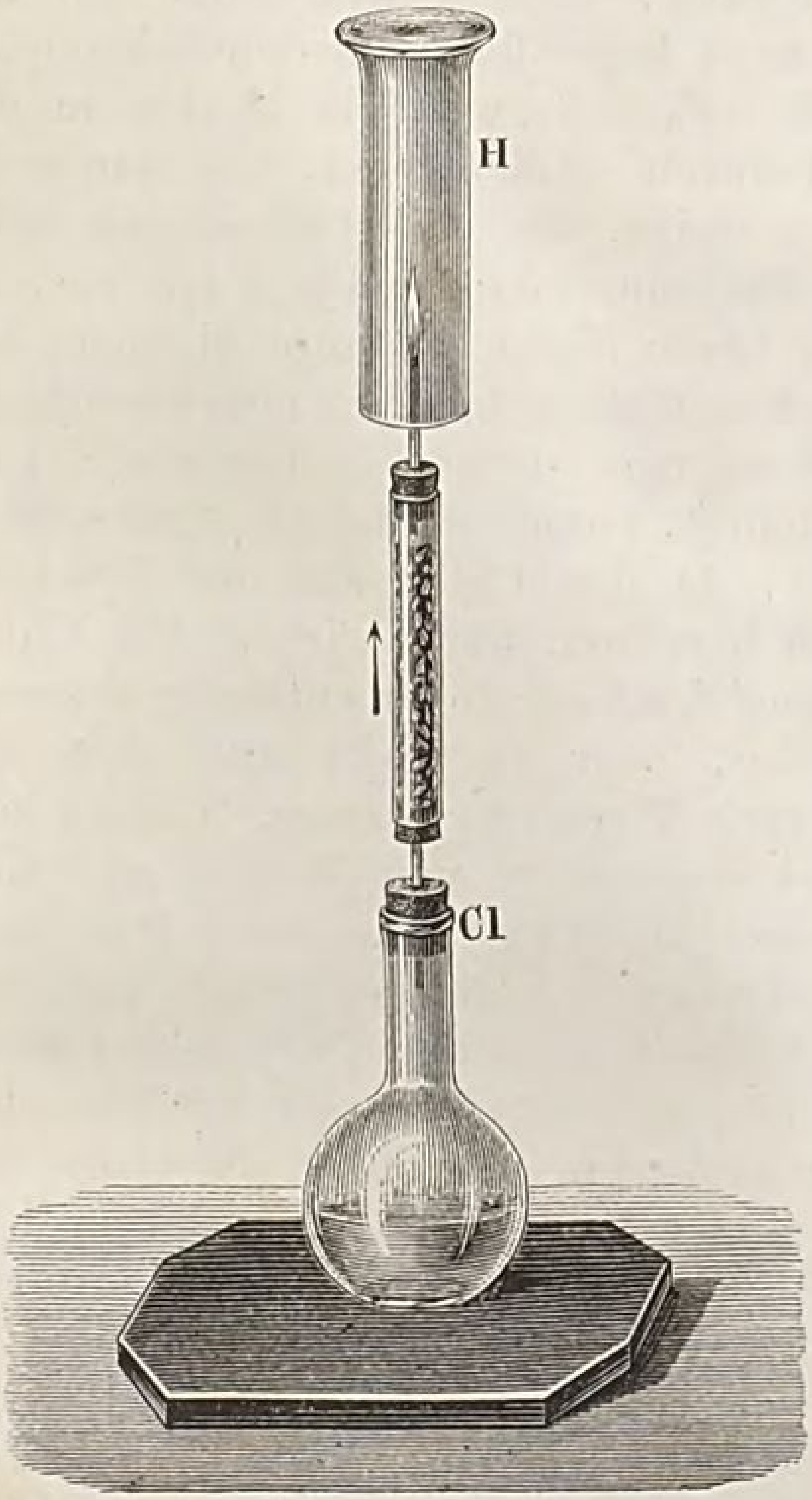
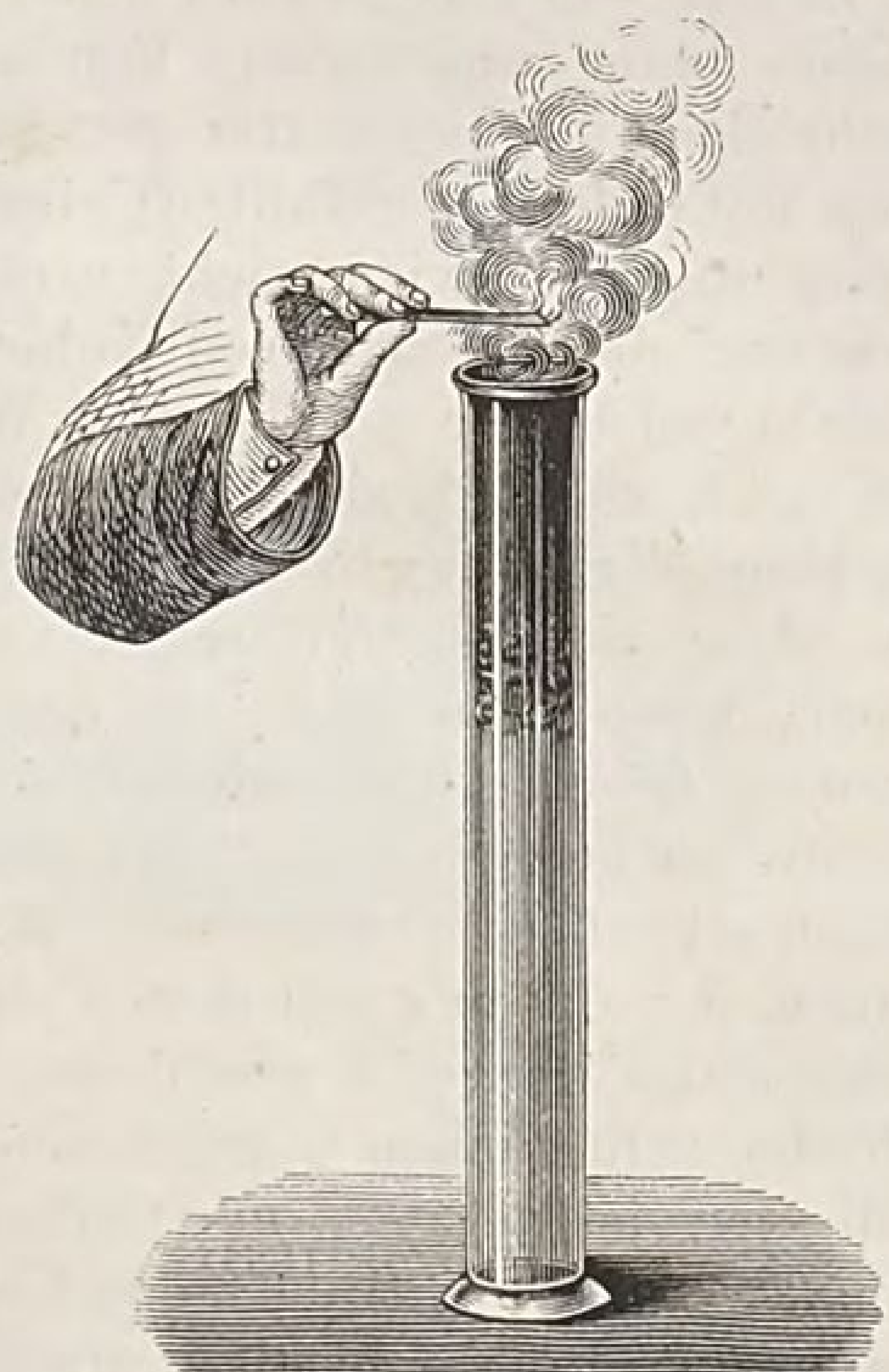


Fig. 141.



aber die vom Dochte aufsteigende Rauchsäule wird durch das Chlor wieder entzündet und fährt fort, mit rother stark russender Flamme zu brennen, indem vorzugsweise der Wasserstoff verbrennt. Diese Flamme erlischt, wenn man die Kerze in die Luft bringt. Eine Leuchtgasflamme brennt in einer Chloratmosphäre unter enormer Russabscheidung. Man lässt das Leuchtgas dazu aus einer gebogenen und zur Spitze ausgezogenen Glasröhre brennen, und senkt das Rohr in einen mit trockenem Chlor gefüllten Cylinder (Fig. 141).

Trifft Chlor mit oxydirbaren Körpern bei Gegenwart von Wasser zusammen, so wirkt es auf diese oxydirend. Gibt man z. B. zu einer wäss-

rigen Lösung von schwefliger Säure Chlorwasser, oder leitet man Chlorgas durch dieselbe, so wird augenblicklich die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt. Die schweflige Säure hat die Zusammensetzung H_2SO_3, die Schwefelsäure H_2SO_4. Das Chlor entzieht nun einem Molecül Wasser H_2O den Wasserstoff, und der so frei werdende Sauerstoff vereinigt sich mit der schwefligen Säure zu Schwefelsäure:

$$H_2SO_3 + H_2O + Cl_2 = H_2SO_4 + 2HCl.$$

Ebenso wird arsenige Säure in Arsensäure übergeführt, indem zwei Molecül Wasser zersetzt werden:

$$As_2O_3 + 2H_2O + 2Cl_2 = As_2O_5 + 4HCl.$$

Die zerstörende, zersetzende Wirkung, welche das Chlor auf die meisten organischen Körper ausübt, wird begreiflich am deutlichsten an der Wirkung desselben auf Farbstoffe erkannt, weil sie hierbei in die Augen fällt. Die Farbstoffe werden dadurch entfärbt oder, wie man sagt, gebleicht, und zwar die stickstofffreien weiss, die stickstoffhaltigen gelb. Wasser, das durch Indigolösung oder Lackmustinctur gebläut ist, verliert auf Zusatz von Chlorwasser sofort die blaue Farbe. Bunte Blumen, besonders blaue und rothe, buntbedruckte Kattunstreifen, mit Eisendinte beschriebene Papierblätter werden, wenn man sie vorher angefeuchtet in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder hängt, sofort gebleicht. Bedrucktes Papier dagegen wird nicht verändert, da das Chlor auf die Druckerschwärze, deren Farbe von Kohlenstoff herrührt, nicht wirkt. Das Chlor entzieht bei dieser zerstörenden Wirkung den Farbstoffen entweder Wasserstoff und zersetzt sie auf diese Weise, oder es wirkt auf oben angegebene Weise oxydirend, nämlich durch Wasserzersetzung. Um zu zeigen, dass viele Entfärbungen nur bei Gegenwart von Wasser vor sich gehen, kann man sich des Apparates Fig. 142 bedienen. Der vollkommen trockne Glascylinder ist mit trocknem Chlorgas gefüllt und enthält die zu entfärbenden, oben angegebenen Gegenstände, die vorher wohl ausgetrocknet sein müssen. *B* ist ein, siedendes Wasser enthaltender Kolben, der durch *c* mit dem Cylinder in Verbindung steht. So lange die Klemme des Rohres *c* geschlossen ist, findet keine Entfärbung der in dem Cylinder befindlichen Gegenstände statt, sogleich aber, wenn man durch Schliessen des Rohres *d* und Oeffnen von *c* Wasserdampf hinzutreten lässt. — Man glaube ja nicht, dass das Chlor nur auf Farbstoffe wirke, es wirkt eben so kräftig auf farblose organische Stoffe, aber die Wirkung ist nicht sichtbar, ist nur durch Reagentien zu erkennen. Recht deutlich zeigt sich die Wirkung des Chlors auf organische Substanzen beim Aufbewahren von Chlorwasser in Flaschen, die mit Körken verschlossen sind, die Körke werden zerfressen; immer sind deshalb Flaschen mit Glasstöpseln zu verwenden. Interessant ist die Beobachtung Schönbeins[1]), dass die zerstörende Wirkung des Chlors (Chlorwassers) auf Indigo, durch Säuren, namentlich Salzsäure, sehr gesteigert wird.

In nicht wenigen Fällen tritt das Chlor, wenn es durch Entziehung von Wasserstoff auf organische Stoffe einwirkt, als Substitut für den entzogenen Wasserstoff ein, wodurch zahlreiche chlorhaltige organische Ver-

[1]) J. pr. Chem. 88, 478.

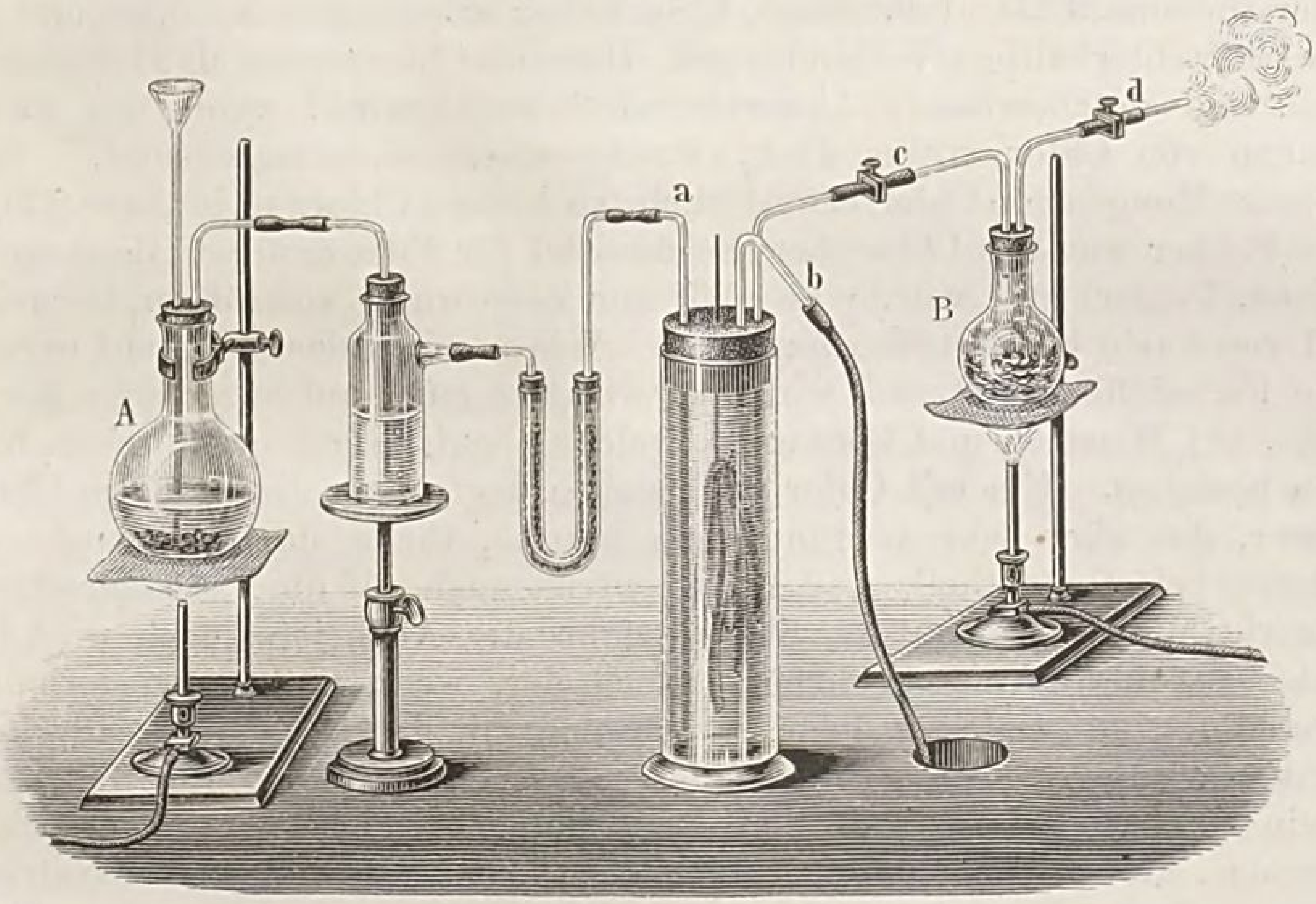
bindungen, gechlorte Verbindungen, chlorhaltige Derivate, chlorhaltige Substitutionsproducte gebildet werden.

Aus Essigsäure, $C_2H_4O_2$ ($CH_3.CO.OH$), entstehen so nach einander drei Substitutionsproducte, Mono-, Di- und Trichloressigsäure:

$$C_2H_4O_2 + Cl_2 = C_2H_3ClO_2 + HCl$$
$$C_2H_4O_2 + Cl_4 = C_2H_2Cl_2O_2 + 2HCl$$
$$C_2H_4O_2 + Cl_6 = C_2HCl_3O_2 + 3HCl.$$

Die Demonstration dieser Wirkung wird am besten mit Terpentinöl vorgenommen. Dasselbe ist nämlich leichter als Wasser, während die durch Chlorirung erhaltenen Producte schwerer sind. Man füllt eine 80 cm lange, 2 cm weite einerseits zugeschmolzene Glasröhre bis auf

Fig. 142.



Fingerbreite mit Kochsalzlösung (welche weniger Chlor absorbirt als reines Wasser), giesst dann Terpentinöl bis zum Rand auf, verschliesst mit dem Daumen und sperrt das Rohr unter Salzwasser ab. Das Oel steigt sofort in die Höhe. Lässt man nun Chlorgas in die Röhre treten, so wird dasselbe so lange absorbirt als noch Terpentinöl oben schwimmt, und das Chlorirungsproduct fällt als weisses Oel herab. (Volhard.)

Auch auf anorganische Substanzen kann das Chlor substituirend wirken. Lässt man z. B. auf Kalihydrat Chlor einwirken, so wird zunächst das Kalium durch Chlor ersetzt und es entsteht unterchlorige Säure:

$$KOH + Cl_2 = KCl + ClOH,$$

wobei sich aber die unterchlorige Säure sofort mit einem zweiten Molecül Kalihydrat zu unterchlorigsaurem Kalium und Wasser umsetzt:

$$ClOH + KOH = ClOK + HOH.$$

Bei concentrirteren Lösungen von Kalihydrat entsteht hierbei chlorsaures Kalium, Chlorkalium und Wasser:

$$6KOH + 6Cl = ClO_3K + 5KCl + 3H_2O.$$

Bei einer Temperatur, welche so hoch ist, dass sie das Entstehen von Sauerstoffverbindungen des Chlors nicht gestattet, wird Sauerstoff frei. Leitet man über glühende Metalloxyde Chlorgas, so entsteht Chlormetall (Chlorid) und Sauerstoff entweicht (vergl. S. 37). Diejenigen Oxyde, welche durch Chlor allein so nicht zerlegt werden, werden zerlegt, wenn man sie mit Kohle innig gemengt der Einwirkung des Chlors aussetzt. Zu dem Vereinigungsstreben zwischen Metall und Chlor kommt dann noch das Vereinigungsstreben zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff (vergl. S. 267). Auch Schwefelmetalle werden von Chlorgas in hoher Temperatur zerlegt, aber da die Verbindung des Chlors mit Schwefel beständig ist, so entstehen Chlormetall und Chlorschwefel.

Das Chlor erleidet die ausgedehnteste Verwendung, namentlich zur Darstellung verschiedener Präparate, so des Chlorschwefels, Chlorphosphors, Chlorsiliciums, Chloraluminiums, Chlorkalks, chlorsauren Kaliums und organischer chlorhaltiger Verbindungen. Dass das Chlorwasser als Medicament dient und in chemischen Laboratorien benutzt wird, wenn nur kleine Mengen von Chlor nöthig sind, wurde schon oben angedeutet. Sind grössere Mengen von Chlor erforderlich, so kommt Chlorgas in Anwendung.

Früher war das Chlor das Bleichmittel für Pflanzenfaser (Baumwolle, Leinen, Papier) und wurde es auch zur Zerstörung von üblen Gerüchen und von Ansteckungsstoffen verwandt. Wie nämlich das Chlor auf organische Farbstoffe zersetzend wirkt, so wirkt es auch auf organische Riechstoffe, auf Miasmen und Contagien, welche ebenfalls aus organischen Körpern bestehen. Um mit Chlor zu bleichen, legte man die Stoffe in Chlorwasser, das aber sehr verdünnt sein musste, theils damit es nicht die Arbeiter belästigte, theils weil es concentrirt auch auf die Faser zersetzend einwirkt, die Haltbarkeit der Stoffe gefährdet. Auch jetzt noch wird bisweilen auf diese Weise gebleicht. Nach der, wenn nöthig, wiederholten Behandlung mit Chlor, welche abwechselnd mit der Behandlung in einem alkalischen Bade (Lösung) stattfindet, müssen die Stoffe schliesslich stets in ein alkalisches Bad (z. B. Sodalösung) und in ein Bad von Antichlor kommen, als welches unterschwefligsaures oder schwefligsaures Natrium dienen. Dadurch wird jede Spur von wirksamem, von zerstörendem, Chlor und von der entstandenen Salzsäure beseitigt, welche sonst die Stoffe mit der Zeit mürbe machen. Als man diese Vorsichtsmaassregel noch nicht anwandte, kam mittelst Chlor gebleichtes Papier in den Handel, das nach einigen Jahren zerfiel.

Um üble Gerüche und Ansteckungsstoffe zu zerstören, entwickelte man in den betreffenden Räumen Chlorgas, indem man in einer irdenen Schale ein Gemisch von Kochsalz und Braunstein mit Schwefelsäure übergoss (Morveau'sche Räucherungen).

Jetzt wird für alle diese Zwecke an Stelle von Chlor eine Sauerstoffverbindung desselben, die unterchlorige Säure oder deren Salze, unterchlorigsaures Calcium (Chlorkalk) oder Natrium verwandt. Namentlich erleidet der Chlorkalk zum Bleichen und Desinficiren eine ausgedehnte Anwendung. Es wird aus demselben schon durch die Kohlensäure der Luft unterchlorige Säure (nebst etwas Chlor) in Freiheit gesetzt, durch welche die bleichenden u. s. w. Wirkungen veranlasst werden.

Am vortheilhaftesten können die Präparate, zu deren Bereitung Chlorgas erforderlich ist, in den Sodafabriken dargestellt werden, weil in

diesen Salzsäure in höchst bedeutender Menge als Nebenproduct abfällt und es keine bessere Verwerthung der grossen Massen dieser Säure gibt. Das Chlor wird nämlich in diesen Fabriken ebenfalls aus Salzsäure und zwar mittelst Braunstein entwickelt. Die Apparate, welche zur Entwickelung dienen, sind bei dem chlorsauren Kalium und bei dem Chlorkalk abgebildet und beschrieben. Sehr gebräuchlich sind als Entwickelungsgefässe geräumige Ballons aus hart gebranntem Steinzeug, wie sie Fig. 143 veranschaulicht. Man gibt die Salzsäure in die Ballons, so dass diese etwa zur Hälfte davon gefüllt werden, und hängt dann in dieselben einen siebartig durchlöcherten Cylinder aus Steinzeug (*M*), in welchem sich der Braunstein in Stücken befindet. Zwei Löcher oben an dem Cylinder dienen zum Einhängen und Herausheben des Cylinders mittelst der Zange Fig. 144. Nach Beschickung des Ballons wird der Deckel (*N*) aufgekittet. Die Gasleitungsröhren, durch welche das Chlorgas in die Reinigungs-Apparate und aus diesen an den Ort der Verwendung geführt wird, müssen schon vorher in Ordnung gebracht sein, da die Gasentwickelung sogleich beginnt. Natürlich ist die zweite Tubulatur durch einen Steinzeugstöpsel geschlossen.

Fig. 143.

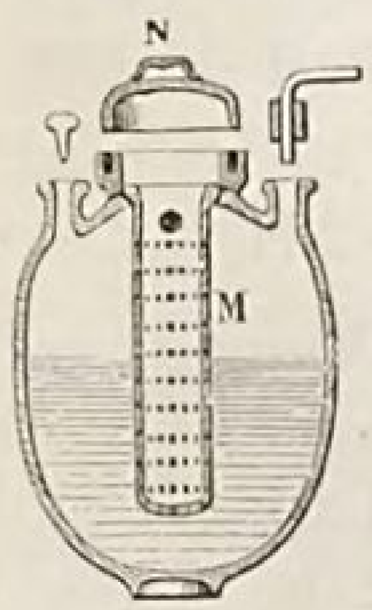
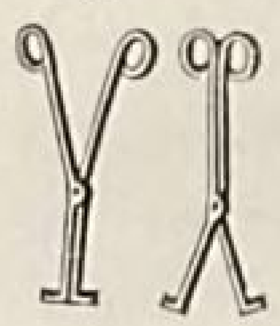


Fig. 144.



Die Ballons stehen reihenweis in vierseitigen, ausgemauerten Vertiefungen, welche, nach dem Einsetzen der Ballons, oben durch getheerte an die Ballons anschliessende und zu verkittende Holzbohlen gedeckt sind und werden durch Dampf erhitzt, den man in die so gebildete Kammer leitet. Oder die Ballons kommen in vierseitige Bleipfannen zu stehen, deren Boden auf Gusseisenplatten ruht, welche von einem Feuer bestrichen werden, deren Seitenwände aber von Mauerwerk umgeben und gehalten sind. In die Pfanne kommt eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium und Chlormangan, so dass also die Ballons in einem Bade erhitzt werden.

Das aus den Ballons tretende Gas lässt man, ehe es zur Verwendung kommt, durch leere Ballons gehen, um den Wasserdampf möglichst zu verdichten, auch wohl durch Ballons mit Braunstein in Stücken, um die Salzsäure zu entfernen. Recht zweckmässig ist die Einschaltung von zweihalsigen Glasflaschen mit etwas Wasser, unmittelbar hinter den Entwickelungs-Ballons, weil man in diesen den Gang der Gasentwickelung zu erkennen vermag. Nach Beendigung der Operation werden die Cylinder *M* aus den Ballons gehoben, der rückständige Braunstein in denselben wird abgespühlt, der aufgelöste Braunstein ergänzt. Die Chlormanganlösung wird aus den Ballons gegossen, oder abgezogen, und Salzsäure für dieselbe eingegossen.

Anstatt der Steinzeug-Ballons dienen zur Chlorentwickelung auch vierseitige Kästen aus getheertem Sandstein, in denen der Braunstein auf einem Roste liegt. Sie werden, nachdem die Salzsäure eingegossen, entweder von aussen durch Dampf erwärmt, oder man lässt den Dampf unmittelbar in dieselben treten.

Statt Braunstein und Salzsäure sind noch manche andere Substanzen zur Chlorentwickelung für die Zwecke der Technik vorgeschlagen worden.

So ersetzt Dunlop[1]) den Braunstein durch Salpetersäure, indem er zu einem Gemenge von Kochsalz und Natronsalpeter Schwefelsäure hinzufliessen lässt:

$$2NaCl + 2NaNO_3 + 2H_2SO_4 = 2Na_2SO_4 + Cl_2 + 2NO_2 + 2H_2O.$$

Die sich gleichzeitig mit dem Chlor entwickelnde Untersalpetersäure wird von Schwefelsäure absorbirt und zur Schwefelsäurefabrication verwandt. Schlösing[2]) lässt auf den Braunstein ein Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure einwirken, wobei Chlor, Wasser und salpetersaures Mangan entstehen:

$$2HCl + 2HNO_3 + MnO_2 = Cl_2 + Mn(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Das salpetersaure Mangan gibt beim Erhitzen wieder Mangansuperoxyd und die entweichende salpetrige Säure lässt sich durch Luft und Wasser wieder in Salpetersäure überführen. Ramon de Luca[3]) glüht ein Gemenge von Braunstein und Kochsalz mit krystallisirtem schwefelsaurem Magnesium:

$$MnO_2 + 4NaCl + 2MgSO_4 = MnCl_2 + 2Na_2SO_4 + Cl_2 + 2MgO.$$

Longmaid wendet ein Gemisch von Schwefelkies und Kochsalz an, das er bei genauer Regelung des Luftzugs und der Temperatur zuerst gelinde erhitzt, bis keine Schwefelsäure mehr kommt, und dann die Temperatur steigert, wobei sich Chlor entwickelt. Aehnliche Methoden haben auch Königs[4]) und Kenyon und Swindells[5]) vorgeschlagen. Th. Macfarlane[6]) wendet ein Gemisch von getrocknetem Eisenvitriol und Kochsalz an, das er im Luftstrom erhitzt. Binks und Macqueen[7]) glühen ein Gemenge von 2 Mol. Chlormagnesium und 1 Mol. Braunstein, wobei sich Manganchlorür, Magnesia und Chlor bilden:

$$2MgCl_2 + MnO_2 = 2MgO + MnCl_2 + Cl_2.$$

Auf dem gleichen Princip beruht auch die Methode von Clemm[8]). F. de Lalande und M. Prudhomme[9]) erhitzen Kieselsäure und Kochsalz im Luftstrom, wobei sich Chlor entwickelt und leiten über den Rückstand von Natriumsilicat Salzsäure, wodurch dieser wieder in Kieselsäure und Kochsalz zurückverwandelt wird:

$$SiO_2 + 2NaCl + O = Na_2SiO_3 + Cl_2.$$

Ebenso verhalten sich Gemische von Kieselsäure und Kalk, Borsäure und Kalk, Zinnsäure und Kalk, Thonerde und Kochsalz. Auch durch Erhitzen von Bimstein in einem Strom von salzsäurehaltiger Luft entwickelte sich Chlor. Wahrscheinlich verwandelt sich also die Oberfläche des Minerals in Kieselsäure und Chlorid. Hargreaves und Robinson[10]) erhitzen ein Gemenge von Kochsalz oder Chlorkalium mit Chromoxyd oder Manganoxyd, das zu Ziegeln geformt ist, im Luftstrom. — Von allen diesen Methoden finden aber nur wenige bis jetzt eine Anwendung in der Praxis. Die gebräuchlichste ist noch immer Erhitzen von Braunstein und Salzsäure.

[1]) Dingl. pol. J. **151**, 48. — [2]) Compt. rend. **55**, 284; Dingl. pol. J. **166**, 197. — [3]) Dingl. pol. J. **138**, 238. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1871, 893. — [5]) Bull. soc. chim. 1873, **19**, 480. — [6]) Dingl. pol. J. **173**, 129. — [7]) Polyt. Centr. 1862, 1659. — [8]) Dingl. pol. J. **173**, 126. — [9]) Bull, soc. chim. (2) **17**, 290. — [10]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 1064.

Früher wurde die Lösung von Chlormangan, welche bei der letztgenannten Methode in den Entwickelungsgefässen zurückbleibt nicht benutzt, da der Braunstein in genügender Menge zu Gebote stand. Jetzt jedoch, wo die Braunsteingruben weniger ergiebig und die im Handel vorkommenden Braunsteinsorten ärmer an Mangansuperoxyd sind, wird das Manganchlorür vielfach auf Mangansuperoxyd verarbeitet.

Die ersten dahin zielenden Versuche wurden nach einer von Dunlop angegebenen Methode in dem Etablissement von Tennant in Glasgow angestellt. Nach derselben wird das Manganchlorür mit kohlensaurem Calcium in Mangancarbonat übergeführt und dies längere Zeit auf 300 bis 400^0 erhitzt. Dasselbe verliert dann seine Kohlensäure und das zurückbleibende Manganoxydul nimmt aus der Luft Sauerstoff auf. Es entsteht indess niemals Mangansuperoxyd, sondern der Rückstand ist stets ärmer an Sauerstoff als dies: er entspricht nach Reissig[1]) der Formel $Mn_3O_5 = MnO + 2MnO_2 = Mn_2O_3, MnO_2$, was einem Gehalt von 73 Proc. Superoxyd gleichkommt. Bei höherer Temperatur verliert das Oxyd Sauerstoff, es bleibt Mn_3O_4. Clemm fällt das Manganchlorür statt mit Calciumcarbonat mit Magnesiumcarbonat und macht aus dem entstehenden Magnesiumchlorid durch überhitzten Wasserdampf wieder Salzsäure frei, welche zur Chlorbereitung dienen kann, während die gleichzeitig gebildete Magnesia wiederum zur Fällung der Manganlaugen verwendbar ist.

Das jetzt am allgemeinsten zur Regeneration des Braunsteins angewandte Verfahren ist das Weldon'sche. Nach diesem wird nicht Mangancarbonat, sondern Manganoxydulhydrat aus den Manganlaugen und zwar durch Kalkmilch gefällt, während gleichzeitig ein heisser Luftstrom durch die Flüssigkeit hindurch geht. Dies Verfahren war zwar schon früher von C. Bink's und J. Macqueen angewandt, wurde aber erst von Weldon so abgeändert, dass es wirklich technisch anwendbar wurde. Bink's und Macqueen hatten die Manganlaugen durch die gerade hinreichende Menge Kalkmilch gefällt, Weldon dagegen wandte einen Ueberschuss der letzteren an, da er beobachtete, dass bei Ueberschuss von Kalk bei weitem leichter eine Oxydation des Manganoxyduls eintritt, indem eine Verbindung $CaMnO_3$ (Calciummanganit) entsteht, d. h. ein Mangansesquioxyd, in welchem ein Mangan durch Calcium vertreten ist. Diese Verbindung verlangt zwar ebensoviel Salzsäure zur Chlorbildung als Mangansesquioxyd:

$$Mn_2O_3 + 6HCl = 2MnCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$$

$$CaMnO_3 + 6HCl = CaCl_2 + MnCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$$

aber dieselbe Menge Mangan liefert doppelt soviel Chlor. Durch vermehrten Luftzutritt ist es aber jetzt auch gelungen, bei verringertem Kalkzusatz saure Manganite, wie $CaMnO_3 + H_2MnO_3$, zu erhalten. Da das Weldon'sche Verfahren der Braunsteinregeneration für die heutige Chlorindustrie von grosser Wichtigkeit geworden ist, so soll hier kurz das Verfahren in der Praxis angegeben werden[2]). Die von einer Chlorentwickelung herstammende Manganlauge wird in Gefässe abgelassen, welche

[1]) Ann. Chem. Pharm. **103**, 27.

[2]) Ich folge hier ganz dem Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts von A. W. Hofmann **1**, 116.

mit Rührvorrichtung versehen sind. In diesen behandelt man sie mit fein vertheiltem kohlensaurem Calcium, um die freie Säure abzustumpfen und gleichzeitig das vorhandene Eisen als Oxyd zu fällen. Hierauf wird die Flüssigkeit in Gefässe aufgepumpt, in welchen sie der Klärung überlassen bleibt. Aus dem Klärungsapparat lässt man die klare neutrale Manganlauge in den Oxydationsapparat ab, einen eisernen Cylinder von 3·66 m Durchmesser und 6·61 m Höhe. In diesen mündet nahe dem Boden ein enges Rohr, welches Dampf zuführt, und eine oder mehrere weite Luftzuleitungsröhren. Nachdem hier die Lauge durch einen Dampfstrom auf 55 bis 75° erwärmt worden ist, lässt man, während gleichzeitig Luft eingeführt wird, aus einem höher gelegenen Gefässe möglichst rasch eine aus fein gesiebtem Kalkhydrat bereitete Kalkmilch zufliessen, bis in der abfiltrirten Flüssigkeit kein Mangan mehr nachweisbar ist. Dies findet statt, wenn nicht nur alles Mangan in Oxydul verwandelt worden, sondern bereits ein Ueberschuss von Kalkhydrat vorhanden ist. Im Allgemeinen braucht man zur Erreichung des bezeichneten Punktes auf 1 Mol. der Manganverbindung 1·15 bis 1·45 Mol. Kalk. Während fortwährenden Einleitens von Luft wird nun noch so viel Kalk zugesetzt, dass im Ganzen 1·5 bis 1·6 Aeq. Kalk auf 1 Aeq. Mangan kommen, dass also nach Abzug des zur Bildung von Chlorcalcium erforderlichen Kalks nur etwa $^1/_2$ Aeq. Kalk nebst 1 Aeq. Mangan in dem erzeugten Schlamme vorhanden ist. Dieser, anfangs von weisser Farbe, wird unter fortwährendem Einblasen von Luft allmälig schwarz. Man bedarf bei einer Cylinderbeschickung, welche 2500 Pfd. Braunstein liefern soll, zur fast vollkommenen Oxydation etwa 4956 cbm Luft und eines Zeitaufwandes von fünf Stunden. Pro Pfund MnO_2 sind demnach 1·982 cbm Luft erforderlich, von deren Sauerstoff 14·8 Proc. wirklich zur Verwendung gelangen. Nach vollendeter Oxydation wird der schwarze Manganschlamm in Klärgefässe übergeführt, in welchen man ihn so weit absitzen lässt, dass man sein Volum durch Abheben der überstehenden Chlorcalciumlauge auf die Hälfte reduciren kann. Der so concentrirte Schlamm, welcher in 1 cbm etwa 141 Pfund Mangansuperoxyd enthält, wird behufs Chlorentwickelung wieder in die dazu bestimmten Gefässe abgelassen. Der Salzsäureverbrauch ist hierbei ein bei weitem geringerer als bei Anwendung von natürlichem Braunstein und die Rückstände bestehen in einer ganz neutralen Chlorcalciumlösung, welche man allerwärts ohne Schaden weglaufen lassen kann.

In neuerer Zeit hat Weldon sein Verfahren noch bedeutend dadurch vervollkommnet, dass er zur Zersetzung der Manganlauge nicht Kalk, sondern Magnesia anwendet. Er erreicht dadurch, dass ein grosser Theil der Salzsäure, der sonst dazu verbraucht wurde, den Kalk des Calciummanganits zu sättigen, wieder zur Verwendung kommt. Der Process nimmt dann folgende Gestalt an: die von der Chlorentwickelung aus Magnesiummanganit, dem Braunsteinregenerationsproduct des Processes, herstammende Lauge, in welcher Magnesiumchlorid und Manganchlorid enthalten sind, wird anfangs in einer Schale, zuletzt in einer Art Muffel verdampft, während fortwährend Luft hindurchgeleitet wird. Gegen Ende des Abdampfens entwickelt sich aus dem Magnesiumchlorid unter dem Einflusse des Wassers Salzsäure, welche condensirt wird. Nachdem die Lauge zu einer bestimmten Consistenz verdampft ist, krückt man die Salze auf einen Herd, auf welchem sie unter Ueberleiten von Luft geröstet

werden. Hierbei tritt mit Luft verdünntes Chlor auf, welches in einem Thurm von Kalkmilch gebunden wird, und Magnesiummanganit bleibt zurück. Letzteres wird zur Entwickelung von Chlor aus Salzsäure benutzt und macht hierauf als Manganchlorür und Chlormagnesium denselben Process durch. Die gegen Ende des Abdampfens der Lauge auftretende Salzsäure ist gerade hinreichend, um aus der Chlorkalklösung, in welche das verdünnte, vom Rösten des Abdampfrückstandes herrührende Chlor verwandelt worden ist, concentrirtes Chlor zu entwickeln. Hiernach geht nur derjenige Theil der Salzsäure verloren, welcher zur Zersetzung des unterchlorigsauren Calciums verbraucht wird, während 62 Proc. des Gesammtchlors, welches als Salzsäure in den Process eingeht, als freies Chlor gewonnen wird. Es ist auf diese Weise möglich, 1000 Kg Chlorkalk mit der aus 700 Kg Kochsalz gewonnenen Salzsäure darzustellen. Die Magnesia und das Manganoxyd werden nicht verbraucht, sondern spielen nur die Rolle von Sauerstoffüberträgern der Salzsäure gegenüber.

Auch Tessié du Mothay[1]) hat eine Methode der Chlorbereitung beschrieben, bei welcher durch den Sauerstoff der Luft die Manganoxyde regenerirt werden. In der Fabrik zu Dieuze wird die Regeneration des Braunsteins mit der Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückständen verbunden. Der Process wird später beschrieben werden.

Ebenso wie das Weldon'sche Verfahren der Chlorbereitung ist auch der oben besprochene Deacon'sche Process für die Praxis von grosser Wichtigkeit.

Die Anwendung desselben in der Technik und die dazu nöthigen Apparate sollen bei der Chlorkalkfabrikation beschrieben werden. Die anfänglich von dem Deacon'schen Verfahren gehegten Erwartungen haben sich nicht erfüllt. In England sind nach Lunge[2]) zwölf Apparate gebaut worden, in Frankreich keine, in Deutschland zwei (in Stolberg bei Aachen und in Kunheim bei Berlin). Die meisten derselben sind jedoch jetzt nicht mehr in Thätigkeit und das Verfahren durch das Weldon'sche ersetzt, welches jetzt ganz überwiegend in der Praxis eingeführt ist und sich aufs Beste bewährt hat. Die praktischen Schwierigkeiten des Deacon'schen Processes liegen in der Nothwendigkeit eines grossen Anlagecapitals, in der grossen Verdünnung des erhaltenen Chlorgases, wodurch die Absorption sehr erschwert wird, und zuletzt und hauptsächlich darin, dass die mit Kupfersulfat imprägnirten Thonkugeln sehr leicht unwirksam werden. Nach Hasenclever[3]) tritt dies besonders leicht dann ein, wenn die Salzsäure schwefelsäurehaltig ist. Die Schwefelsäure wird nämlich von den Thonkugeln zurückgehalten und hindert die Chlorentwickelung entweder durch die Bildung von schwefelsauren Salzen, welche die Kupfervitriolschicht mechanisch überlagern oder dadurch, dass dieselbe in Sauerstoff und schweflige Säure zerfällt, durch deren Auftreten aus Chlor und Wasserdampf wieder Salzsäure entstehen würde. Es ist also nöthig, aus der Salzsäure zuvor alle Schwefelsäure wegzunehmen. Nach einem französischen Patent[4]) wird die Salzsäure mit wässriger Salzsäure oder Chlornatriumlösung gewaschen und die Kupfersalzlösung mit Magnesia versetzt.

[1]) Dingl. pol. J. **205**, 356. — [2]) Dingl. pol. J. **215**, 141. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1070 u. K. Jurisch, Dingl. pol. J. **221**, 356. — [4]) Bull. soc. chim. (2) **26**, 425; Chem. Centr. 1876, 816.

Statt der Thonkugeln lässt dies Patent Rückstände von gerösteten Pyriten oder auch geradezu Magnesia anwenden. Wie schon oben gesagt, soll es auch sehr zweckmässig sein, die Thonkugeln mit Kupferchloridlösung statt mit Kupfersulfatlösung zu tränken.

Mit der Ermittelung des Atomgewichts des Chlors haben sich ausgezeichnete Chemiker beschäftigt, Berzelius, Marignac, Maumené, Stas [1]). Das Atomgewicht des Chlors möglichst genau zu kennen ist von der grössten Wichtigkeit, da von dessen Betrage die Atomgewichte vieler anderen Elemente abhängig werden. Das Chlor lässt sich nämlich in vielen Verbindungen, z. B. in den Metallchloriden, ausserordentlich genau quantitativ bestimmen, wie wir unten sehen werden; man berechnet deshalb sehr häufig aus der Zusammensetzung eines Chlorids das Atomgewicht des mit dem Chlor verbundenen Elements. Wäre es möglich, das Atomgewicht des Silbers direct vom Sauerstoff, oder von dem mit Genauigkeit ermittelten Atomgewichte eines anderen Elements abzuleiten, so hätte die Ermittelung des Atomgewichts des Chlors nicht die mindeste Schwierigkeit, da sich die Zusammensetzung des Chlorsilbers mit Genauigkeit direct auf die Weise finden lässt, dass man ermittelt, wie viel Chlorsilber aus einer gewogenen Menge Silber resultirt, oder dass man ermittelt, wie viel das Chlorsilber Silber hinterlässt, wenn es in Wasserstoffgas erhitzt wird. Die im Chlorsilber gefundenen Mengen von Silber und Chlor stehen im Verhältniss der Atomgewichte der beiden Elemente, da man dem Chlorsilber die Formel: AgCl zu geben berechtigt ist. Leider lässt sich aber das Atomgewicht des Silbers auf angegebene Weise nicht mit Genauigkeit bestimmen.

Die Verbindung des Chlors mit Wasserstoff, die Chlorwasserstoffsäure, entsteht aus der Vereinigung von 1 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Chlorgas. Da man nun mit vollem Rechte der Chlorwasserstoffsäure die Formel: HCl geben kann, so müssen die Atomgewichte des Wasserstoffs und des Chlors sich zu einander verhalten, wie die Gewichte gleicher Volumina Wasserstoffgas und Chlorgas, also wie die specifischen Gewichte der beiden Gase. Das specifische Gewicht des Wasserstoffgases ist zu 0·06926 gefunden worden, das des Chlorgases zu 2·47; 1 Vol. Chlorgas wiegt danach 35·66 mal soviel, als 1 Vol. Wasserstoff wiegt, und setzt man das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1, so ist danach das Atomgewicht des Chlors 35·66. Nun wissen wir aber, dass es ausserordentlich schwierig ist, die specifischen Gewichte der Gase genau zu ermitteln, so schwierig, dass wir die gefundenen specifischen Gewichte nach den Atomgewichten corrigiren; deshalb legen wir der so für das Atomgewicht des Chlors gefundenen Zahl keinen grossen Werth bei. Das zur Ermittelung des Atomgewichts des Chlors bislang stets befolgte sinnreiche Verfahren ist zuerst von Berzelius angewandt worden; es ist, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, ein sehr indirectes Verfahren, das bei seiner Ausführung die grösste Sorgfalt verlangt.

In der begründeten Voraussetzung, dass das chlorsaure Kalium nach der Formel: $KClO_3$ zusammengesetzt sei, enthält das Salz 1 At. Kalium, 1 At. Chlor und 3 At. Sauerstoff. Beim hinreichend starken Glühen gehen

[1]) Marignac, Ann. Chem. Pharm. 60, 180; Maumené, Ebend. 60, 174; Stas, Ebend. 1. Supplement, 62.

bekanntlich aus dem Salze die 3 At. Sauerstoff weg und es bleibt Chlorkalium: KCl, zurück. Man kann also durch Glühen des Salzes das Atomgewicht des Chlorkaliums erfahren, denn das Gewicht von 3 At. Sauerstoff (48 resp. 47·88) verhält sich zu dem Atomgewichte des Chlorkaliums, wie die weggegangene Menge Sauerstoff zu der zurückbleibenden Menge von Chlorkalium. Wie durch Glühen wird das Salz auch durch Eindampfen mit Salzsäure in Chlorkalium umgewandelt; auch auf diese Weise lässt sich daher die Menge Chlorkalium und die Menge Sauerstoff in demselben finden.

Nach den Versuchen von Stas enthält nun das chlorsaure Kalium 39·1572 Proc. Sauerstoff, 60·8428 Proc. Kalium und Chlor. Daraus berechnet sich das Atomgewicht des Chlorkaliums zu 74·58, denn 39·1572 : 60·8428 = 48 (3 O) : 74·58 (KCl).

Das Chlor des Chlorkaliums lässt sich mit Leichtigkeit auf Silber übertragen. Gibt man nämlich zu einer Salpetersäure-Lösung von Silber eine Lösung von Chlorkalium, so fällt Chlorsilber: AgCl, nieder. Der Versuch ist nun leicht so auszuführen, dass man die Menge des Silbers erfährt, welche von 1 At. Chlorkalium als Chlorsilber gefällt wird, und diese Menge ist begreiflich 1 At. Silber. Stas fand, dass von 1 At. Chlorkalium (74·58) 107·93 Silber gefällt werden; es brauchten nämlich 100 Silber durchschnittlich 69·103 Chlorkalium und 69·103 : 100 = 74·58 : 107·93. Das Atomgewicht des Silbers ist also 107·93.

Es lässt sich nun ferner leicht finden, wie viel Chlor sich mit 1 At. Silber verbindet und diese Menge ist das Gewicht von 1 At. Chlor, da eben das Chlorsilber nach der Formel: AgCl zusammengesetzt ist. 100 Silber, in Salpetersäure gelöst, lieferten Stas, bei der Fällung der Lösung mit Salzsäure, 132·85 Chlorsilber. Danach kommen im Chlorsilber auf 100 Silber 32·85 Chlor und verbinden sich mit 107·93 Silber (1 At.) 35·457 Chlor, welche also das Atomgewicht des Chlors sind.

Zieht man von dem oben gefundenen Atomgewichte des Chlorkaliums: 74·58, das Gewicht von 1 At. Chlor ab (35·457), so bleibt als Rest die mit 1 At. Chlor verbundene Menge Kalium, das ist das Gewicht von 1 At. Kalium. Es ist danach 39·123. Durch die eben beschriebenen Versuche ist also nicht allein das Atomgewicht des Chlors, sondern auch das des Silbers und des Kaliums gefunden worden.

Das Atomgewicht des Chlors 35·457 bezieht sich auf Sauerstoff = 16. Setzt man Wasserstoff = 1 (also Sauerstoff = 15·96), so ergibt sich das Atomgewicht des Chlors zu 35·368 [1]).

Es leuchtet ein, dass die Versuche der verschiedenen Chemiker nicht genau dasselbe Resultat ergeben haben. So erhielt z. B. Marignac aus 100 chlorsaurem Kalium nicht, wie Stas, 60·8428 Chlorkalium, sondern 60·839 Chlorkalium; Maumené gar nur 60·791 Chlorkalium. Die Versuche zur Ermittlung des Atomgewichts des Silbers ergaben Marignac die Zahl 107·973; und das Atomgewicht des Chlors wurde von ihm zu 35·46 gefunden, also so gut wie gleich der Zahl, welche Stas fand. Für gewöhnliche Zwecke kann es daher zu 35·5 genommen werden.

[1]) Bei Berechnung des specifischen Gewichtes aus dem Atomgewicht ist immer mit O = 16 und Cl etc. = 36·457 zu rechnen, da $\frac{1·10563}{0·06926}$ nicht genau gleich 15·96, sondern gleich 15·9634 ist. Auf letztere Zahl bezogen, ist Cl = 35·376.

Das Chlor verbindet sich mit einem Atom Wasserstoff zu Salzsäure, HCl, es ist also einwerthig. Gestützt auf die Sauerstoffverbindungen des Chlors halten jedoch viele Chemiker das Chlor für ein-, drei-, fünf- und siebenwerthig. Es ist dies schon S. 266 besprochen worden.

Zur Erkennung und Bestimmung des Chlors. — Freies Chlor ist leicht an dem Geruche, an seiner bleichenden Wirkung auf Lackmuspapier und Indigolösung und an seiner bläuenden Wirkung auf Jodkaliumkleisterpapier zu erkennen. Beim Zusammenbringen von Chlor und Jodkalium wird nämlich, wie wir schon früher (S. 192) gesehen, Jod frei:

$$Cl_2 + 2\,KJ = J_2 + 2\,KCl$$

und letzteres bläut dann den Stärkekleister. Ein Ueberschuss von Chlor muss dabei vermieden werden, da dieser das Jod in Jodsäure überführt:

$$5\,Cl + 3\,H_2O + J = 5\,HCl + JO_3H$$

und so die Färbung verschwindet.

In den Chloriden, auch dem Wasserstoffchloride, der Chlorwasserstoffsäure, wird das Chlor durch salpetersaures Silber erkannt. Eine Lösung dieses Salzes bringt nämlich in Lösungen der Chloride einen weissen, beim Schütteln und Umrühren zu käsigen Flocken zusammengehenden Niederschlag von Chlorsilber hervor:

$$HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3.$$

Der Niederschlag, welcher sich am Lichte violett färbt — das ähnliche Cyansilber bleibt weiss —, ist in verdünnten Säuren unlöslich, aber löslich in Ammoniakflüssigkeit. Sind nur Spuren von Chlorid vorhanden, so werden die Lösungen durch das Reagens weisslich opalisirend. In Wasser unlösliche Chloride muss man, für die Prüfung, mit Natronlauge, oder einer Lösung von kohlensaurem Natrium digeriren; die von dem Metalloxyde oder kohlensaurem Metall abfiltrirte Flüssigkeit enthält Chlornatrium und gibt, nachdem sie durch Salpetersäure angesäuert ist, mit Silberlösung die Reaction.

Auch mittelst des Löthrohrs lassen sich Chloride erkennen. Bringt man in eine Perle von Phosphorsalz, welche durch Kupferoxyd grün gefärbt ist, ein Chlorid, so wird beim Daraufblasen die Flamme blau, von Chlorkupfer.

Ebenso wie Chloride geben auch Bromide und Jodide mit Silbernitrat einen Niederschlag. Bromsilber und Jodsilber sind aus saurer Lösung gefällt nicht weiss, sondern gelb und ersteres ist in Ammoniak schwer, letzteres fast unlöslich. Um Chlor neben Brom und Jod zu erkennen, destillirt man die trockene Substanz mit chromsaurem Kalium und concentrirter Schwefelsäure. War ein Chlorid vorhanden, so destilliren rothbraune Dämpfe von Chromacichlorid (CrO_2Cl_2) über, während bei Anwesenheit von Bromid oder Jodid freies Brom oder Jod übergehen. Setzt man nun zu dem Destillat Ammoniak, so wird es bei Anwesenheit von Chromacichlorid gelb, indem chromsaures Ammonium entsteht:

$$CrO_2Cl_2 + 4\,NH_4OH = CrO_4(NH_4)_2 + 2\,NH_4Cl + 2\,H_2O,$$

während Brom eine farblose Lösung von Bromammonium:

$$3\,Br_2 + 8\,NH_4OH = 6\,NH_4Br + 2\,N + 8\,H_2O,$$

Jod einen dunklen Niederschlag von Jodstickstoff bildet.

Die quantitative Bestimmung des freien Chlors, so des Chlors im Chlorwasser, ist auf verschiedene Weise zu bewerkstelligen. Es dienen dazu alle die chlorometrischen Methoden, welche bei Chlorkalk ausführlich beschrieben sind. Lässt man z. B. das Chlorwasser, natürlich in abgewogener oder pipettirter Menge, in Jodkaliumlösung fliessen, so entsteht eine braune Flüssigkeit. Das Chlor macht nämlich eine äquivalente Menge Jod frei und dies bleibt in der Jodkaliumlösung gelöst. Die Menge des freigemachten Jods ist nun sehr leicht durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium zu bestimmen, welche man durch Auflösen von 24·8 g des reinen krystallisirten Salzes zu 1 Liter bereitet hat ($^2/_{10}$ Lösung). (Vergl. bei Jod.) Man lässt aus der Bürette vorsichtig von dieser Lösung in die braune Flüssigkeit einfliessen, bis diese entfärbt ist. Jedes verbrauchte Cubikcentimeter der Lösung zeigt 0·00355 g Chlor an. Hat man also zur Prüfung 10 cbm des Chlorwassers genommen[1]), und hat man 15 cbcm der Lösung des unterschwefligsauren Natriums verbraucht, so sind in den 10 cbcm des Chlorwassers $0·00355 \times 15 = 0·053$ g Chlor enthalten; in 100 cbcm also 0·53 g. Der Gehalt des Chlorwassers an Chlor beträgt daher 0·53 Procent. Diese Procente sind deswegen zugleich Gewichtsprocente, weil das Gewicht eines Cubikcentimeters Chlorwasser nur unbedeutend von dem eines Cubikcentimeters Wasser abweicht.

Apotheker, welche nicht mit der Maassanalyse vertraut sind, können den Chlorgehalt des Chlorwassers annähernd auf folgende Weise finden. Man wägt 30 g (eine Unze) des Chlorwassers in ein Becherglas, worin sich zur Verdünnung schon circa 60 g Wasser mit etwas Salzsäure angesäuert befinden. Man gibt nun von einer abgewogenen Menge reinen Eisenvitriols nach und nach vorsichtig so lange in das verdünnte Chlorwasser, bis eine mit dem dünnen zum Umrühren dienenden Glasstabe herausgenommene Probe in einem Tropfen einer Lösung von rothem Blutlaugensalz, die man auf einen Porcellanteller gesprengt hat, eben anfängt, einen blauen Niederschlag hervorzubringen, als Beweis, dass eine Spur des Eisensalzes überschüssig zugesetzt ist. Das Chlor verwandelt nämlich das Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz (resp. Chlorid) und zwar werden 7·83 Thle. Eisenvitriol durch 1 Thl. Chlor in Oxydsalz umgewandelt. Man wägt nun nach beendetem Versuche den nicht verbrauchten Eisenvitriol und erfährt so die verbrauchte Menge. Diese durch 7·8 dividirt ergibt die in 30 g enthaltene Menge, woraus man, wenn man will, den Procentgehalt berechnen kann. Angenommen, es seien 0·936 g Eisenvitriol verbraucht worden, so enthält das Chlorwasser in 30 g $\frac{0·936}{7·8} = 0·12$ g Chlor, also 0·4 Proc. ($30 : 0·12 = 100 : 0·4$). Man benutzt zu diesem Versuche am besten den mit Weingeist gefällten Eisenvitriol.

[1]) Wenn man Chlorwasser in eine Pipette saugen will, so muss man auf diese, mittelst einer Kautschukröhre, eine Röhre stecken, welche zwischen Baumwollepfropfen ein gepulvertes Gemenge von gelöschtem Kalk und Glaubersalz enthält, oder feuchte Stücken Kalihydrat. Man wird sonst Chlorgas einathmen, was so nun in der Röhre zurückgehalten wird. Die Kautschukröhre erhält einen Quetschhahn, um die Pipette oben schliessen und das Wasser erst bis zur Marke und dann völlig ablassen zu können (siehe Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode, bei Chlor).

Die *Pharmacopoea Germanica* bestimmt nur das Minimum an Chlor, was das Chlorwasser der Apotheken enthalten darf. Sie verlangt, dass 100 Thle. Chlorwasser das Eisenoxydul in 3 Thln. Eisenvitriol vollständig oxydire, dass nämlich nach Zugabe von 3 Thln. Eisenvitriol eine Flüssigkeit entstehe, welche auf die verdünnte rothe Lösung von übermangansaurem Kalium nicht mehr entfärbend wirke, was eben ein Zeichen ist, dass sie nicht mehr Eisenoxydulsalz enthält. Das Minimum des Chlorgehaltes im Chlorwasser ist hiernach 0·4 Proc.

Zur genauen gewichtsanalytischen Bestimmung des Chlorwassers bringt man 30 g desselben mit einer etwas überschüssigen Menge von unterschwefligsaurem Natrium, z. B. 0·5 g, in einem Stöpselglase zusammen und stellt letzteres verschlossen kurze Zeit warm. Das Chlor oxydirt dann einen Theil des unterschwefligsauren Salzes zu Schwefelsäure, welche, nachdem das überschüssige unterschwefligsaure Salz durch Kochen mit Salzsäure zerstört worden ist, durch Chlorbarium bestimmt werden kann (vgl. bei Schwefelsäure). Die Wirkung des Chlors auf unterschwefligsaures Natrium erfolgt nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2HNaSO_4 + 8HCl.$$

1 Aeq. Schwefelsäure entspricht also 2 Aeq. Chlor [1]).

Früher geschah die quantitative Bestimmung des Chlors im Chlorwasser gewöhnlich auf die Weise, dass man eine gewogene Menge des Wassers mit Ammoniakflüssigkeit in geringem Ueberschusse versetzte, die Flüssigkeit dann mit Salpetersäure ansäuerte und nun das Chlor durch salpetersaures Silber fällte (siehe unten). Man glaubte nämlich, dass beim Vermischen von Chlorwasser und Ammoniakflüssigkeit nur Chlorammonium entstehe, unter Freiwerden von Stickstoff (H_3N und $3Cl = 3HCl$ und N; dann $3HCl$ und $3H_3N = 3H_4NCl$). Genauere Untersuchungen haben aber ergeben, dass das Chlor auf Ammoniakflüssigkeit wie auf Natronlauge wirkt, dass nämlich neben Chlorammonium auch unterchlorigsaures und chlorsaures Ammonium gebildet werden (Schönbein, Weltzien). Das Verfahren ist also nicht brauchbar.

Die quantitative Bestimmung des Chlors in Chloriden geschieht fast ohne Ausnahme durch Fällung desselben als Chlorsilber. Man gibt zu den zu fällenden Lösungen, welche, wenn sie nicht sauer sind, mit Salpetersäure angesäuert werden müssen, eine Lösung von salpetersaurem Silber, so lange dadurch noch ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht, sammelt denselben auf einem Filter, wäscht ihn aus, trocknet ihn und bestimmt sein Gewicht. 100 Chlorsilber enthalten 24·724 Chlor. Sowohl beim Fällen, als auch beim Auswaschen und Trocknen ist es gut (aber nicht unbedingt erforderlich), das Licht abzuhalten, da das Chlorsilber durch Licht eine Veränderung erleidet, welche sich durch Dunkelfärbung zu erkennen gibt. Wenn man nach der Fällung in einem Becherglase die Flüssigkeit sehr tüchtig durchrührt, bis zum Sieden erhitzt und sie dann einige Zeit in der Wärme stehen lässt, so lagert sich das Chlorsilber in einer Weise ab, dass die darüber stehende klare Flüssigkeit sehr vollständig abgegossen werden kann. Dann bringt man das Chlorsilber auf das Filter und wäscht es mit heissem Wasser aus. Nach dem Trocknen schüttet man

[1]) Wicke, Ann. Chem. Pharm. 99, 99.

davon in einen Porcellantiegel, soviel als sich von dem Filter ablösen lässt, das Filter mit dem Reste verbrennt[1]) man für sich, den Rückstand (die Asche) gibt man ebenfalls in den Porcellantiegel, tröpfelt in diesen einige Tropfen Salpetersäure, erwärmt, setzt dann einige Tropfen Salzsäure zu und erhitzt nun vorsichtig nach und nach bis zum beginnenden Schmelzen des Chlorsilbers. Nach dem Erkalten wird gewogen. Das Befeuchten mit Salpetersäure und Salzsäure hat den Zweck, das beim Verbrennen des Filters etwa reducirte Silber wieder in Chlorsilber umzuwandeln. Um das in dem Tiegel befindliche angeschmolzene Chlorsilber zu entfernen, legt man einige Stückchen Zink oder Eisen auf dasselbe und übergiesst es mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Es bildet sich dann unter Wasserstoffentwicklung Chlorzink oder Chloreisen und das Chlorsilber wird zu schwammigem Silber reducirt, das sich leicht aus dem Tiegel herausnehmen lässt. Die Gewichtsbestimmung unter Anwendung von zwei Filtern (einem Tarafilter) gibt nach Otto ebenfalls sehr genaue Resultate, wenn man sachverständig arbeitet, die Wägung nur nach völligem Erkalten der Filter (über Schwefelsäure) vornimmt und beiden Filtern bei der Wägung möglichst gleiche Oberfläche gibt. Diese Methode wird aber jetzt kaum noch angewandt. — In Wasser unlösliche und durch Säuren nicht zersetzbare Chloride werden durch Kochen mit Sodalösung oder sicherer durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossen, wodurch ein Metalloxyd oder -carbonat und Chlornatrium entstehen. Man zieht mit Wasser aus und bestimmt das gelöste Chlorid wie vorher.

Weit bequemer und fast ebenso genau lässt sich die quantitative Bestimmung des Chlors in Chloriden auf maassanalytischem Wege bewerkstelligen. Man lässt zu der Lösung der Chloride aus einer Quetschhahnbürette Zehntel-Silberlösung fliessen, bis nicht mehr Chlorsilber gefällt wird. Jedes verbrauchte Cubikcentimeter der Silberlösung zeigt 0·00355 g (0·0035368 g) Chlor an. Die zu fällende Flüssigkeit befindet sich bei dem Versuche in einer Flasche, so dass sie tüchtig geschüttelt werden kann, sie klärt sich dadurch vollkommen, so dass leicht zu erkennen ist, ob beim Eintröpfeln der Silberlösung noch eine Trübung entsteht. Bis diese nicht mehr sich zeigt, wird Silberlösung zugelassen. Man muss sehr vorsichtig arbeiten und macht zweckmässig stets einen zweiten Versuch, bei welchem man sehr annähernd die im ersten Versuche verbrauchte Menge der Silberlösung auf einmal einfliessen lässt und dann den Versuch durch Tropfen der Silberlösung beendet.

Für farblose Lösungen von Chloriden, in denen durch chromsaures Kalium keine Fällung entsteht, also z. B. in Lösungen der Alkalimetallchloride, wendet man bei der angegebenen maassanalytischen Bestimmung des Chlors sehr zweckmässig chromsaures Kalium als Indicator an, das heisst, als Mittel, das Ende der Fällung zu erkennen (Mohr). Man setzt der zu fällenden Flüssigkeit, welche, wie auch die Silberlösung, vollkommen neutral sein, eventuell mit kohlensaurem Natrium neutralisirt werden muss, 4 bis 5 Tropfen kalt gesättigter Lösung von neutralem (gelben) chromsauren Kalium zu und lässt nun aus der Bürette so lange von der Silberlösung

[1]) Will man das Filter am Platindraht verbrennen, so muss man denselben vorher und nachher wiegen. Die Gewichtszunahme ist metallisches Silber, das so fest an dem Drahte haftet, dass man es nicht entfernen kann.

einfliessen und eintröpfeln, unter starkem Umrühren, bis der weisse Niederschlag von Chlorsilber und auch die Flüssigkeit eben eine röthliche Färbung erhalten, ein Beweis, dass eine Spur rothes chromsaures Silber bleibend vorhanden ist. So lange nämlich noch Chlorid in der Lösung sich befindet, setzt sich das beim Eintröpfeln der Silberlösung, an der Einfallstelle entstehende rothe chromsaure Silber, beim Umrühren, mit dem Chloride um, zu farblosem Chlorsilber und chromsaurem Kalium; erst wenn die letzte Spur des Chlorids zersetzt ist, tritt bleibende Röthung ein (S. 203). Das neutrale Kaliumchromat enthält meistens etwas Chlor, man muss daher stets ein und dieselbe Menge zusetzen und die dafür anzubringende Correction durch einen Vorversuch ermitteln. Stolba[1]) ersetzt das Kaliumchromat durch Calcium-Kaliumchromat, das sich leicht chlorfrei erhalten lässt. Zur Darstellung desselben wird umkrystallisirtes saures Kaliumchromat in dem achtfachen Gewicht Wasser gelöst, zum Kochen erhitzt und mit gut ausgewässertem (demnach chlorfreien) Kalkhydrat neutralisirt. Ueberschüssigen Kalk entfernt man durch langsames Verdampfen oder durch Einleiten von (sehr gut gewaschener chlorfreier) Kohlensäure. — Bei der beschriebenen Methode ist es, wie schon gesagt, nöthig, dass die zu titrirende Flüssigkeit neutral sei. Ist die Neutralisation nicht zulässig, so kann man einen Ueberschuss von Silberlösung zusetzen und diesen dann vermittest Jodstärke (Pisani)[2]) oder Rhodanammonium und Ferrisulfat (Volhard)[3]) zurücktitriren. Die Darstellung der dazu nöthigen Lösungen wird bei der Titration des Silbers angegeben werden.

Die Genauigkeit der maassanalytischen Bestimmung des Chlors ist natürlich vor Allem von der Richtigkeit der Zehntel-Silberlösung abhängig. Zur Darstellung derselben werden 17 g ($^1/_{10}$ Aeq.) völlig reines geschmolzenes salpetersaures Silber (Höllenstein) zu 1 Liter gelöst. Die Lösung prüft man aber vor ihrer Verwendung auf den richtigen Titre. Man macht sich eine Zehntel-Kochsalzlösung, durch Lösen von 5·85 g völlig reinen und trocknen Kochsalzes zu 1 Liter. Von dieser Lösung pipettirt man 10, 20 oder 30 cbcm ab und lässt resp. 10, 20, 30 cbcm der Silberlösung zufliessen. Nach tüchtigem Durchrühren darf die über dem ausgeschiedenen Chlorsilber stehende Flüssigkeit weder Chlor noch Silber enthalten, darf also eine Probe derselben nicht durch Silberlösung, eine andere Probe nicht durch Kochsalzlösung getrübt werden. Sind nämlich die beiden Lösungen genau Zehntel-Lösungen, so zersetzen sich gleiche Volumina derselben wechselseitig vollständig. Sollte sich in der Flüssigkeit noch eine Spur Chlor finden, so wäre die Zehntel-Silberlösnng zu schwach, man muss derselben noch ein paar Tropfen concentrirter Silberlösung zusetzen und dann den Versuch wiederholen. Wäre etwas Silber überschüssig, so muss man, im Gegentheil, der Silberlösung etwas Wasser zusetzen, sie etwas verdünnen. Wie viel man von der concentrirten Silberlösung oder vom Wasser zu nehmen hat, ergibt sich aus der Stärke der Chlorreaction oder Silberreaction; es kann sich bei der Silberlösung immer nur höchstens um einige Tropfen, beim Wasser um einige Cubikcentimeter handeln. Der Geübte kommt nach ein Paar Versuchen zu dem gewünschten Ziele.

[1]) Dingl. pol. J. **211**, 266. — [2]) Jahresber. f. Chem. 1856, 751. — [3]) J. pr. Chem. (2) **9**, 217.

E. Böhlig[1]) bestimmt das Chlor in Verbindungen in der Weise maassanalytisch, dass er mit Silberoxyd die entsprechende Menge von Hydroxyd frei macht und dieses durch Normalsäure titrirt:

$$2\,KCl + Ag_2O + H_2O = 2\,AgCl + 2\,KOH.$$

Zur Ausführung versetzt man, um vorhandene Metallbasen, Erden oder alkalische Erden auszufällen, mit kohlensaurem Kalium in nicht zu geringem Ueberschuss, verdünnt auf 250 cbcm und filtrirt. In 50 cbcm dieses Filtrats wird dann der Gehalt an kohlensaurem Kalium bestimmt und dann 125 cbcm in einem 250 cbcm fassenden Maasskolben mit reinem Silberoxyd im Ueberschuss versetzt, bis zur Marke mit Wasser verdünnt und öfters unter Abhaltung des Lichts gut umgeschüttelt. Nach Verlauf einiger Minuten werden durch ein kleines Faltenfilter 100 cbcm abfiltrirt und in der Porcellanschale mit Normalsäure titrirt. Die Differenz der hier und der zur Neutralisation des überschüssigen kohlensauren Kaliums verbrauchten Normalsäure mal fünf, repräsentirt den Chlorgehalt der angewandten Substanz.

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 9, 310.

Chlor und Wasserstoff.

Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure, Wasserstoffchlorid.

Literatur: Will. Henry, Phil. Trans. 1800, 188; Scher. J. **5**, 439; Ausz. Gilb. Ann. **7**, 265; Phil. Trans. 1812, 238; Gilb. Ann. **47**, 337; Faraday, Ann. chim. phys. (3) **15**, 168.

Formel: HCl. — Moleculargewicht = 36·5 (nach Stas 36·368). — Specif. Gewicht = 1·2596. — Volumgewicht = 18·25 (18·184). 1 Liter des Gases wiegt bei 0^0 und 0·76 m Druck 1·6278 g. — Zusammensetzung in 100 Thln.: H = 2·74 und Cl = 97·26.

Die Chlorwasserstoffsäure ist ein farbloses, stark saures Gas, das von Wasser in sehr bedeutender Menge absorbirt wird. Die Säure wurde zuerst von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert durch Destillation von „gutem Vitriol (Eisenvitriol) und *Sal commune*" erhalten, später noch von Glauber (17. Jahrhundert, Schwefelsäure und Kochsalz) und Stephen Hales (Schwefelsäure und Salmiak) beobachtet und von Priestley im Jahre 1772 im reinen Zustande erhalten. Sie wurde Salzgeist, Kochsalzsäure, Salzsäure genannt, weil Kochsalz das Material zu ihrer Bereitung war, wie es noch jetzt ist. Der lateinische Name war *Spiritus Salis* oder *Acidum muriaticum* (von *murias*, Seesalz), jetzt heisst sie *Acidum hydrochloratum* oder *Acidum hydrochloricum*, aber der deutsche Name Salzsäure hat von dem Namen Chlorwasserstoffsäure nicht verdrängt werden können. Bis zum Jahre 1810 galt die Säure für die Sauerstoffsäure eines unbekannten Elements Murium (MuO_3H, wenn O = 8); Davy bewies 1810, dass sie aus Chlor und Wasserstoff bestehe. Sie ist eine bei chemischen Arbeiten ausserordentlich häufig gebrauchte Säure.

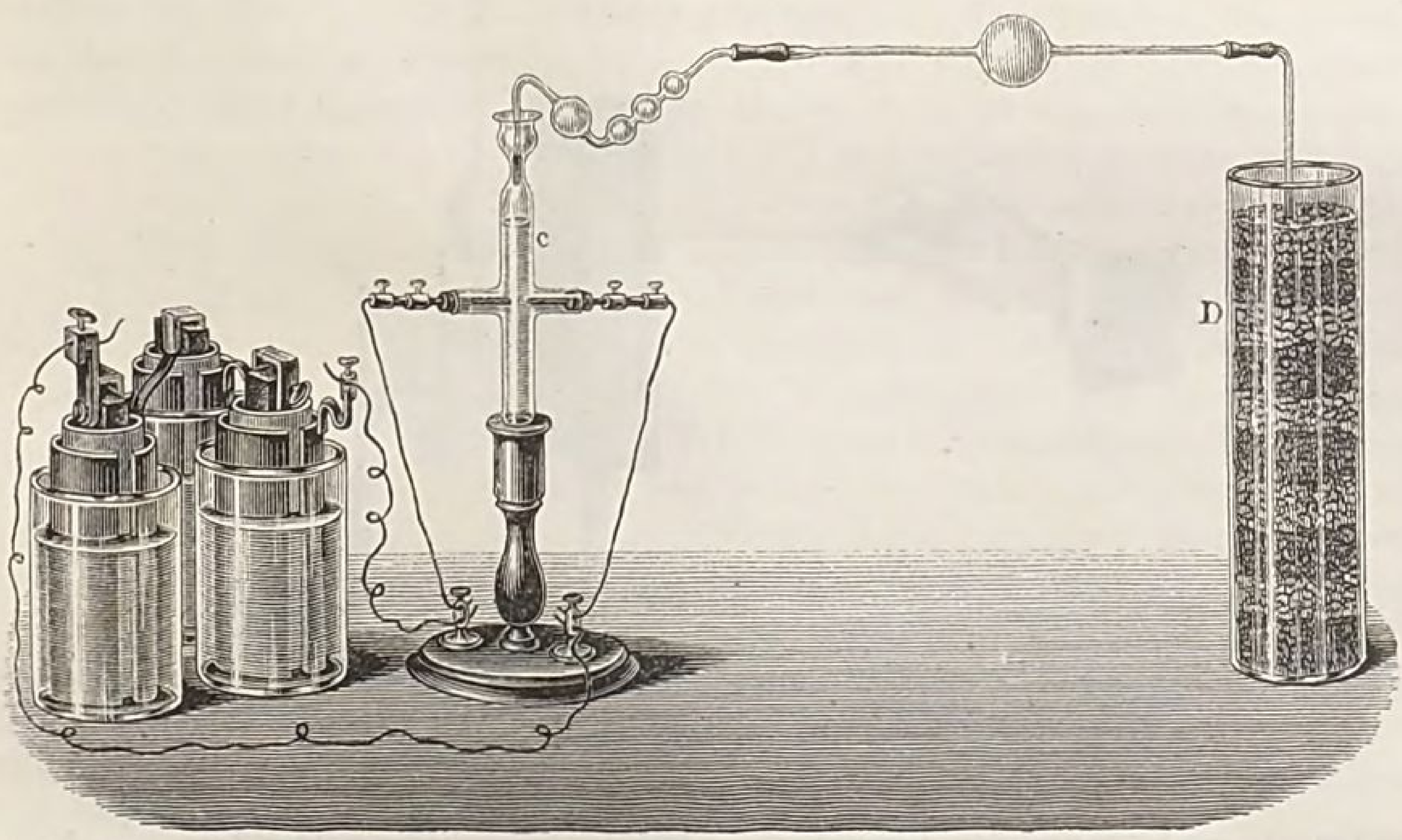
In der Natur kommt die Chlorwasserstoffsäure unter den Exhalationen einiger Vulcane[1]) vor und gelangt so in Quellen dieser Vulcane. Das Wasser des Rio Vinagre in den Anden enthält z. B. 0·09, eine Quelle am Paramo de Ruiz in Neu-Granada 0·8 Proc. Salzsäure (Degenhart). Im Organismus wird die freie Säure von den Labdrüsen abgesondert, und

[1]) Bunsen, Pogg. Ann. **83**, 197; J. pr. Chem. **56**, 53.

findet sich daher im Magensaft der Säugethiere. Nach Bödeker und Troschel[1]) enthält der Magensaft des Hundes im Mittel gegen 3 Proc., die Speicheldrüsen von Dolium galea neben freier Schwefelsäure (2·47 Proc.) 0·4 Proc. Salzsäure.

Wie schon oben (S. 287) gesagt wurde, können sich Chlor und Wasserstoff direct zu Chlorwasserstoffsäure verbinden. Mischt man nämlich gleiche Volumina Chlorgas und Wasserstoffgas mit einander, so erfolgt zwar im Dunkeln keine chemische Vereinigung, aber schon bei gewöhnlichem Tageslichte geht die Vereinigung allmälig vor sich, das Gasgemisch verliert die gelbliche Farbe und ändert sich vollständig in Chlorwasserstoffsäuregas um, und in directem Sonnenlichte erfolgt die Vereinigung unter heftiger Explosion. Um diese ohne Gefahr zu zeigen, lässt man die beiden Gase in einer weissen Flasche, die mit einer Hülle von Pappe umgeben ist,

Fig. 145.

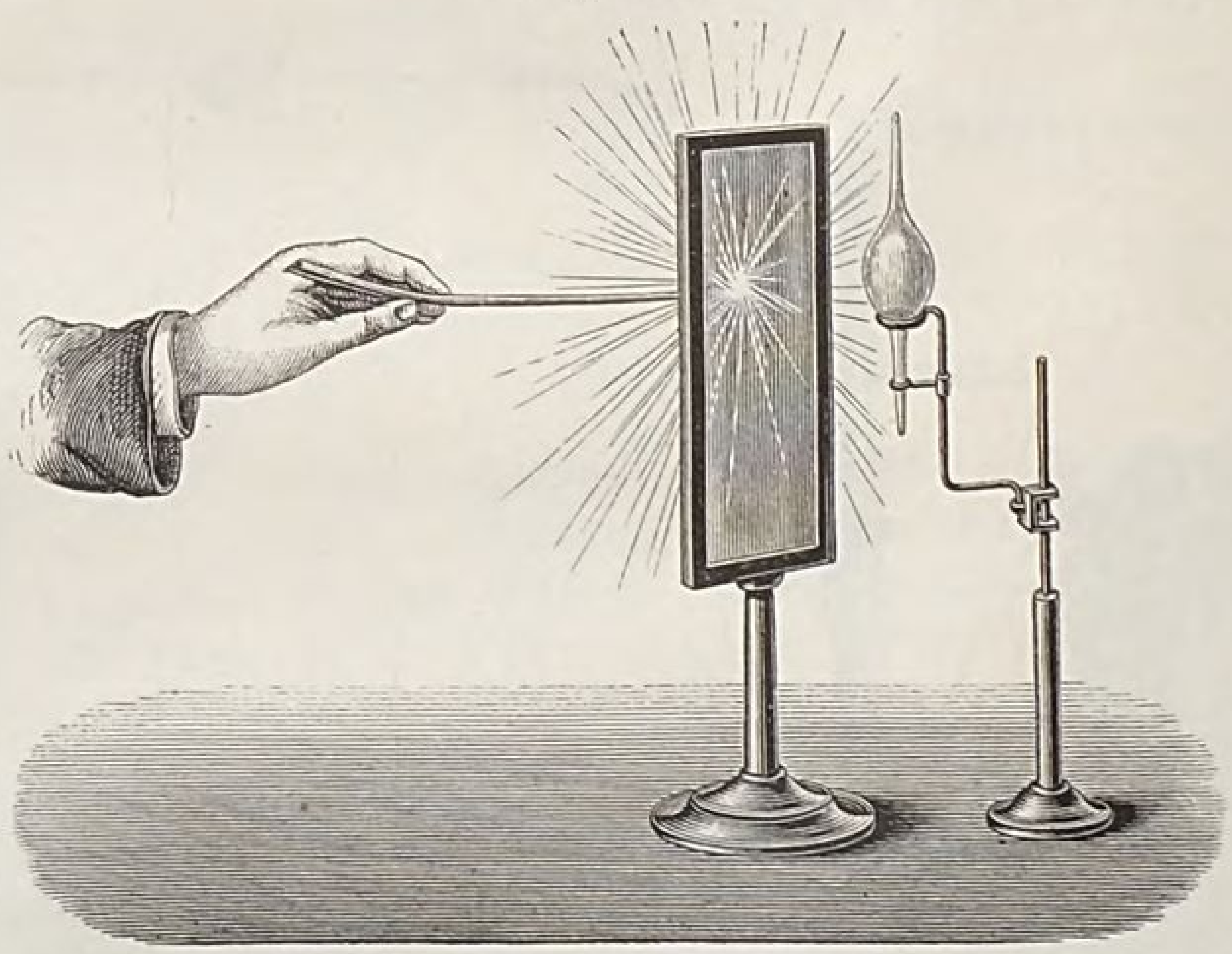


über dem erwärmten Wasser der pneumatischen Wanne oder besser über Kochsalzlösung zusammentreten, verschliesst die Flasche unter dem Wasser mit einem Korke und schleudert sie bei hellem Sonnenscheine aus der Hülle ins Freie. Auch elektrisches Licht, das Licht eines brennenden Magnesiumdrahts oder einer Stickoxyd-Schwefelkohlenstoffflamme, sowie eine Temperatur von 150° oder der elektrische Funke bewirken die Vereinigung (vergl. S. 287). Am zweckmässigsten stellt man sich zu diesem Versuche ein genau gleiches Volum von Wasserstoff und Chlor durch Elektrolyse von Chlorwasserstoffsäure dar. Roscoe[2]) hat hierzu den Apparat Fig. 145 angegeben. In das Glasgefäss *c* bringt man etwa 120 cbcm 30procentige Salzsäure und verbindet die durch die Seitenöffnungen eingeführten Stifte aus harter Kohle mit dem Strom einer aus 3 bis 4 Bunsen'schen

[1]) Berl. Acad. Ber. 1854, 486. — [2]) Roscoe und Schorlemmer, Ausführl. Lehrbuch der Chemie, Braunschweig 1877, **1**, 109; vergl. Roscoe, Ann. Chem. Pharm. **96**, 357.

Elementen bestehenden Batterie. Der Apparat muss in einem vor dem Tageslicht geschützten und nur mit einer Kerze oder Gasflamme beleuchteten Zimmer aufgestellt werden. Zuerst wird das sich am positiven Pol entwickelnde Chlor von der Flüssigkeit absorbirt, und erst nach Verlauf von 2 oder 3 Stunden (zu welcher Zeit die Flüssigkeit vollständig mit Chlor gesättigt ist) erhält man ein Gemisch von genau gleichem Volum Wasserstoff und Chlor. Das entweichende Gas wird zuerst in der Kugelröhre mit einigen Tropfen Wasser gewaschen, um Salzsäuredämpfe zurückzuhalten, und dann durch dünnwandige Glaskugeln hindurchgeleitet, die nach etwa 10 Minuten damit gefüllt sind. Das Gefäss *D*, welches mit abwechselnden Schichten von Holzkohle und Aetzkalk gefüllt ist, dient zur Absorption des entweichenden Chlors. Die Glaskugeln werden nach ihrer Füllung mit Kautschukröhren und Stückchen eines Glasstabes ver-

Fig. 146.



schlossen und dann die Glasröhren durch eine kleine Gasflamme abgeschmolzen. Da hierbei Explosion eintreten kann, so umwickelt man die Kugeln mit einem Tuch. Diese Kugeln — Chlorknallgaskugeln — bringt man dann durch Sonnenlicht oder durch das Licht von brennendem Magnesium (Fig. 146) zum Explodiren.

Lässt man Chlorknallgas in einer vertical mit dem weiteren (offenen) Ende nach oben gehaltenen Pipette verpuffen, so erfolgt nach M. Rosenfeld[1]) die Vereinigung der Gase mit heftiger Explosion, ohne dass die Pipette irgend welchen Schaden erleidet. Man muss eine Kugelpipette anwenden, deren beide Schenkel gleich gross und 13 cm lang sind; der innere Durchmesser der Röhren muss 8 mm, der der Kugel 3 cm sein. Die Pipette wird an der Spitze mit einem kleinen Stück Kautschukschlauch verschlossen, das an einem Ende mit einem Lackpfropfen versehen ist, mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt und diese zur Hälfte von Chlor, zur Hälfte von Wasserstoff verdrängt. Dann verschliesst man mit dem Dau-

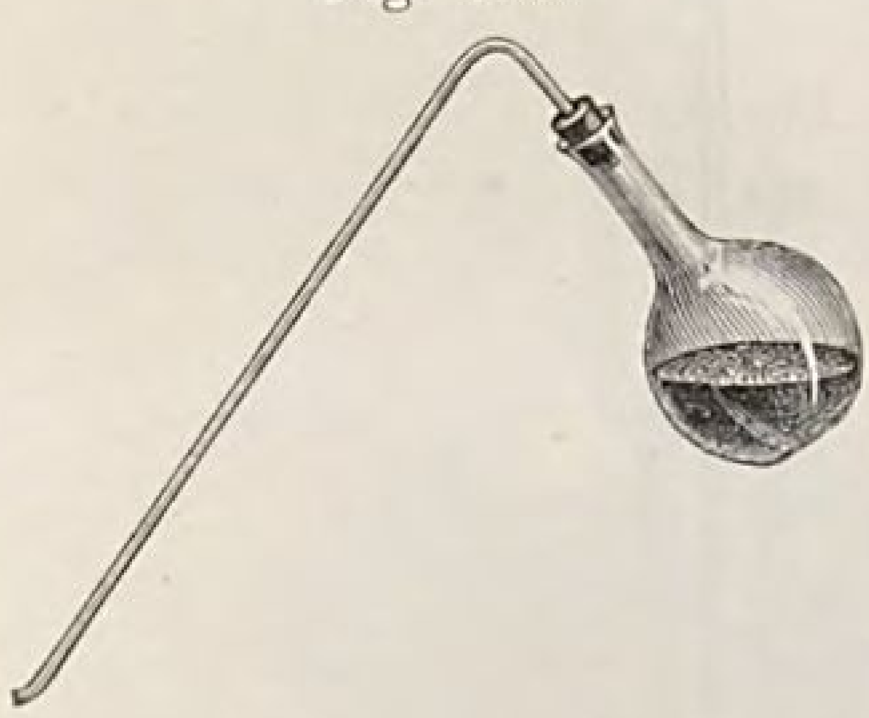
[1]) Pogg. Ann. 158, 495.

men, befördert durch Schwenken die innige Mengung beider Gase und bringt dieselbe nach einer Minute etwa (nicht früher) zur Explosion.

Dass eine Wasserstoffflamme in einer Chloratmosphäre unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure weiter brennt, ist schon beim Chlor angegeben und durch einen Versuch erläutert. Auch haben wir früher schon gesehen, dass Chlor den Wasserstoff aus vielen seiner Verbindungen wegzunehmen vermag. Wasser und Chlor gab im Licht Chlorwasserstoff und Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff und Schwefel, Terpentinöl, Chlorwasserstoff und Kohle. Das von Holzkohle absorbirte Chlor hat auch schon im Dunkeln die Eigenschaft sich mit Wasserstoff direct zu verbinden.

Man bereitet Chlorwasserstoffsäuregas stets dadurch, dass man auf Kochsalz (Chlornatrium) Schwefelsäurehydrat einwirken lässt. Um kleine Mengen des Gases, z. B. zu Vorlesungsversuchen, darzustellen, übergiesst man das Kochsalz in einem Kochfläschchen mit englischer Schwefelsäure, die mit $^1/_4$ ihres Gewichts Wasser verdünnt ist, setzt das Gasleitungsrohr auf (Fig. 147) und erwärmt gelinde mit dem Bunsen'schen Brenner oder der Spirituslampe, indem man die Flasche mit der Hand hält. Sobald das Gas aus der Mündung des Gasleitungsrohrs hervorkommt, bildet es mit der Feuchtigkeit der Luft weisse, saure Nebel; kann man annehmen, dass es die Luft aus dem Entwickelungsgefässe vollständig verdrängt habe, so lässt man es über Quecksilber in eine mit Quecksilber gefüllte Röhre treten. Ueber Wasser kann es nicht gesammelt werden, weil es, wie schon gesagt, von diesem in sehr bedeutender Menge absorbirt wird. Um grössere Gefässe mit dem Gase zu füllen, leitet man es durch ein Gasleitungsrohr auf den Boden derselben (vgl. bei Chlor, S. 273); es verdrängt die Luft.

Fig. 147.



Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz entsteht Salzsäure und saures Natriumsulfat, indem das Natrium des Kochsalzes gegen Wasserstoff ausgetauscht wird:

$$\begin{matrix} NaCl \\ H_2SO_4 \end{matrix} \text{ geben } \begin{matrix} HCl \\ HNaSO_4 \end{matrix}$$

Auch bei Ueberschuss von Kochsalz entsteht nur saures Natriumsulfat. Erst bei starkem Erhitzen tauscht sich auch das Wasserstoffatom des sauren Sulfats gegen Natrium aus:

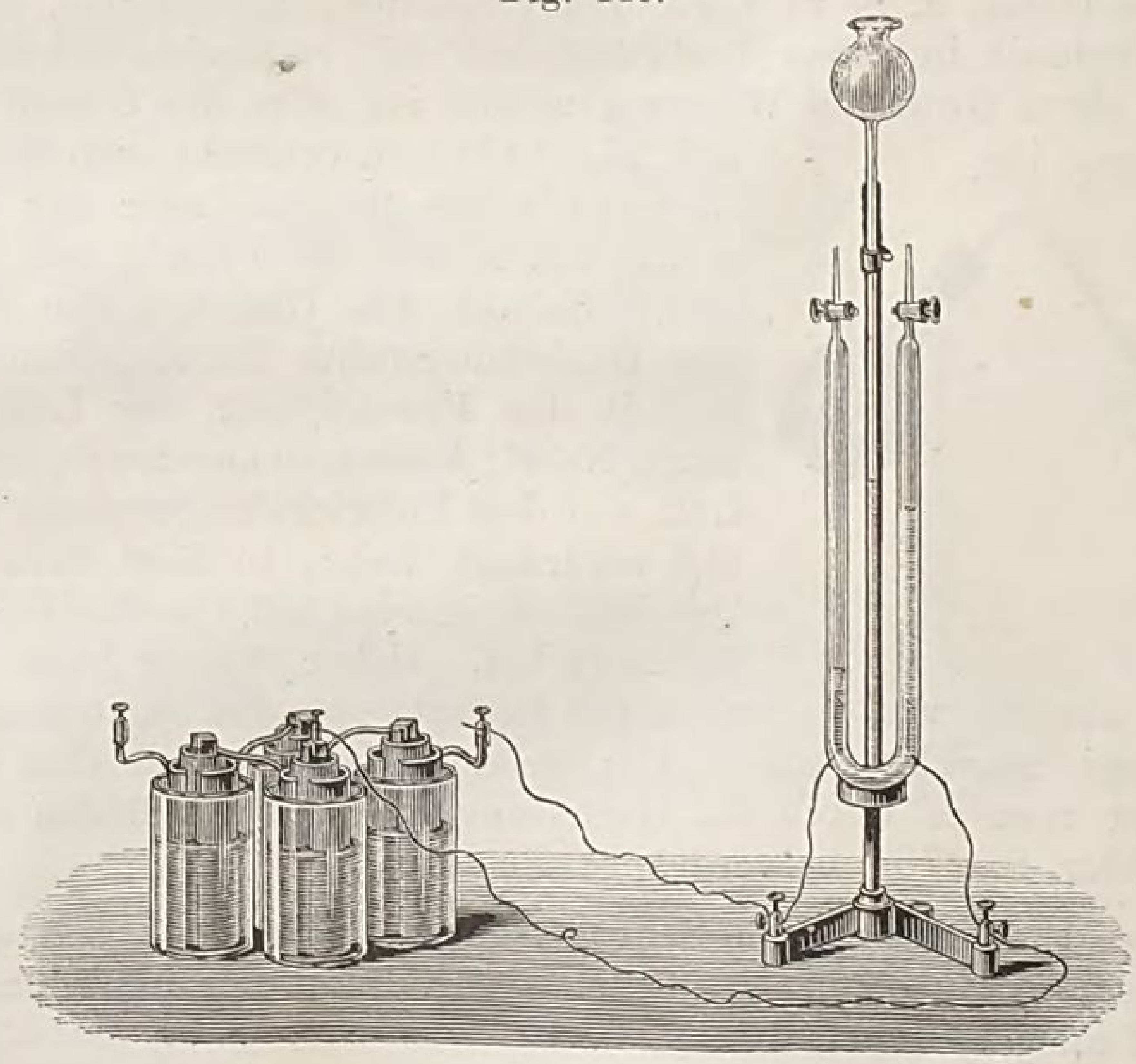
$$\begin{matrix} NaCl \\ HNaSO_4 \end{matrix} \text{ geben } \begin{matrix} HCl \\ Na_2SO_4 \end{matrix}$$

Von den Apparaten zur Bereitung grösserer Mengen des Gases und dem Verhältniss, in welchem die Materialien zu nehmen sind, wird unten die Rede sein.

Das Chlorwasserstoffsäuregas ist farblos, riecht stechend sauer und bildet an der Luft mit deren Feuchtigkeit Nebelbläschen. Das trockne

Gas röthet trocknes Lackmuspapier nicht sogleich und verkohlt es nach einigem Liegen. Das feuchte Gas röthet Lackmus sofort. Es kann nicht eingeathmet werden, erregt heftiges Husten, ist nicht brennbar und kann Verbrennung nicht unterhalten. Die Flamme einer brennenden Kerze wird beim Einsenken in einen mit dem Gase gefüllten Cylinder vor dem Verlöschen grünlich gesäumt. Die Verbindung der Elemente ist in dem Gase eine sehr innige. Erst bei 1800° zerfällt es und auch dann nur zum kleinsten Theil in Chlor und Wasserstoff, welche sich beim Erkalten wieder vereinigen[1]). Durch fortgesetztes Hindurchschlagen elektrischer Funken wird höchstens $^1/_{35}$ des Gases in Chlor und Wasserstoff zerlegt. Dass die Chlorwasserstoffsäure, mit Luft gemengt, durch heisse Röhren geleitet, unter Bildung von Wasser und freiem Chlor zersetzt wird, ist schon bei Chlor ausführlich besprochen. Bringt man Platinschwamm in ein Gemenge

Fig. 148.



von 1 Vol. Salzsäuregas und $^1/_4$ Vol. Sauerstoff, so bildet sich schon bei 121° Wasser (W. Henry).

Bei der Bildung der Chlorwasserstoffsäure vereinigen sich genau gleiche Volume Wasserstoff und Chlor ohne Condensation, da die Anzahl der Molecüle vor und nach der Bildung der Chlorwasserstoffsäure aus ihren Elementen dieselbe bleibt:

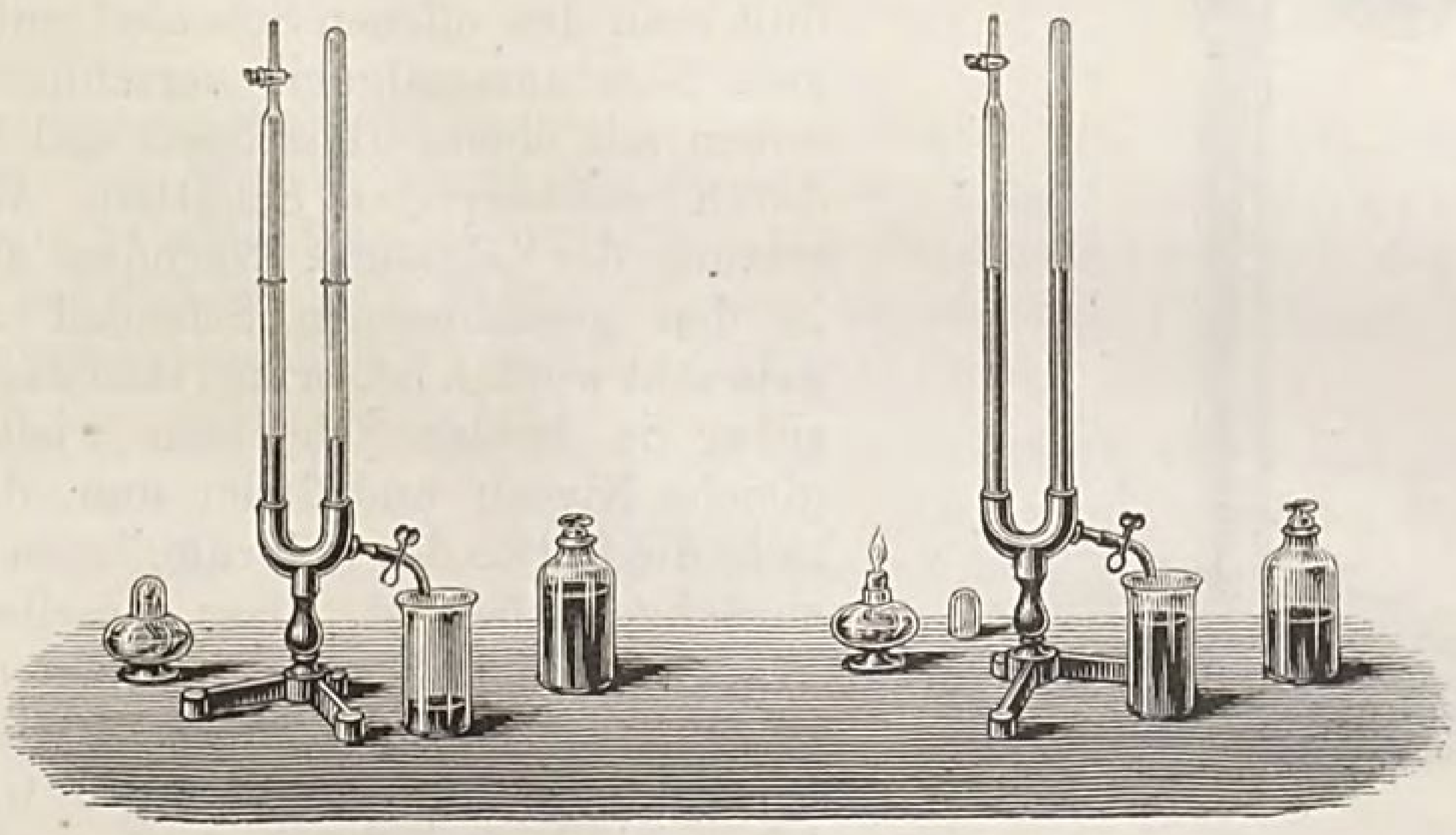
$$\underbrace{Cl_2 + H_2}_{4\ \text{Mol.}} = \underbrace{2\,HCl}_{4\ \text{Mol.}}$$

1 Vol. Chlorwasserstoff besteht also aus $^1/_2$ Vol. Chlor und $^1/_2$ Vol. Wasserstoff. Man kann dies am besten durch Electrolyse der Salzsäure

[1]) H. Sainte-Claire Deville, Compt. rend. 60, 317.

zeigen, dieselbe zerfällt so, dass am positiven und negativen Pole sich genau gleiche Volume von Gas entwickeln. Es dient dazu der in Figur 148 abgebildete Apparat. Derselbe ist dem zur Elektrolyse des Wassers (Seite 147) angewandten ganz ähnlich, nur bestehen die Elektroden nicht aus Platin, sondern aus harter Kohle, da Platin von dem freiwerdenden Chlor angegriffen wird. Würde man den Apparat durch das mittlere oben zu einer Kugel aufgeblasene Rohr mit concentrirter Salzsäure füllen, so würde sich zwar nach dem Verbinden der Pole mit einer Bunsen'schen Batterie am positiven Pol sofort Wasserstoffgas entwickeln, aber das am positiven Pol frei werdende Chlor vollständig von der Säure absorbirt werden. Um dies zu verhindern[1]), wendet man statt reiner Chlorwasserstoffsäure eine gesättigte Kochsalzlösung an, welche man mit

Fig. 149.



nicht mehr als etwa einem Zehntel Volum concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt. Lässt man dann bei geöffneten Hähnen den von sechs bis acht Zinkkohlen-Elementen erregten Strom etwa eine halbe Stunde lang circuliren, so beobachtet man nach dem Schlusse der Hähne, dass sich Wasserstoff und Chlor zu gleichen Volumen entwickeln. Man braucht nach Beendigung des Versuchs die Gase nur an den Hähnen austreten zu lassen, um sie alsbald an ihren Eigenschaften zu erkennen.

Auch durch Einwirkung von Natrium oder Natriumamalgam auf Salzsäure lässt sich die Zusammensetzung derselben zeigen. Das Natrium nimmt das Chlor fort, indem Chlornatrium entsteht, und es bleibt genau die Hälfte des Volums der angewandten Chlorwasserstoffsäure an Wasserstoff übrig:

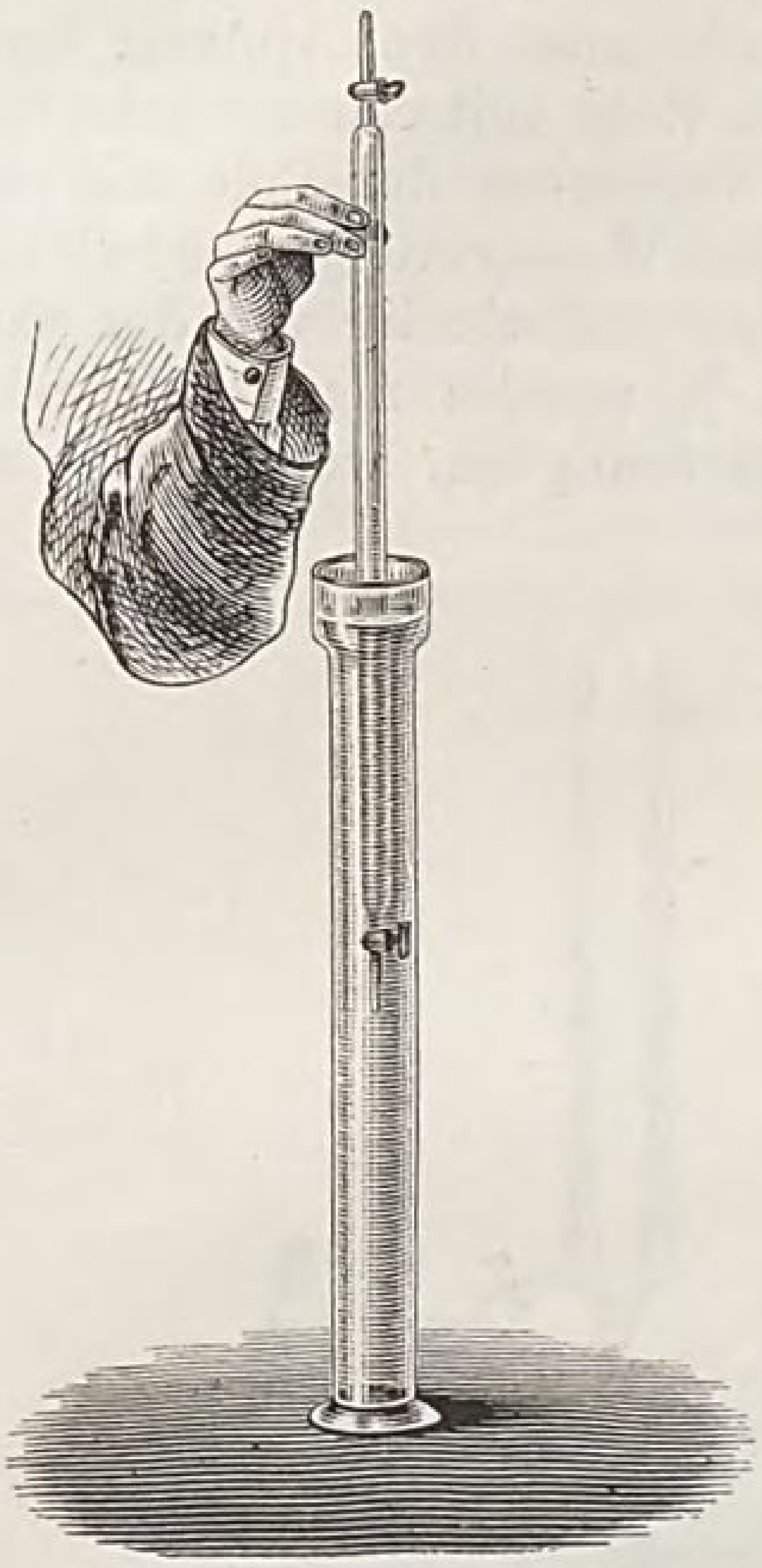
$$2\,HCl + Na_2 = H_2 + 2\,NaCl.$$

Vorstehender von A. W. Hofmann angegebener Apparat wird am besten zur Demonstration hiervon verwandt (Fig. 149).

[1]) A. W. Hofmann, Einleitung in die moderne Chemie, 5. Auflage, Seite 73.

Die beiden Schenkel der U-Röhre, Fig. 149, werden mit Quecksilber gefüllt und dann der obere Glashahn des einen Schenkels geschlossen. Oeffnet man nun den unteren Quetschhahn, so fliesst das Quecksilber des anderen Schenkels aus und man kann durch ein langes unten etwas gebogenes Rohr, an dessen Ende man zweckmässig ein Kautschukröhrchen befestigt hat, Chlorwasserstoffsäure in den geschlossenen Schenkel eintreten lassen. Nachdem dies geschehen, giesst man so viel Quecksilber in den Apparat, dass es in beiden Schenkeln gleich hoch steht, und bezeichnet das Volum der Salzsäure durch einen über die Röhre geschobenen Kautschukring. Dann füllt man den offenen Schenkel mit flüssigem Natriumamalgam, verschliesst denselben mit einem Glasstöpsel und bewirkt durch andauerndes Schütteln die Zersetzung der Salzsäure. Nachdem alles Gas in den geschlossenen Schenkel zurückgebracht worden ist, bringt man das Quecksilber in beiden Schenkeln wieder aufs gleiche Niveau und findet nun, dass gerade die Hälfte des ursprünglichen Volums zurückgeblieben ist. Dass dasselbe reiner Wasserstoff ist, lässt sich leicht dadurch zeigen, dass man den offenen Schenkel mit Quecksilber füllt, den oberen Glashahn öffnet und das ausströmende Gas entzündet.

Fig. 150.



Um die Menge des Chlors, welches in der Salzsäure enthalten, zu bestimmen, schaltet man in den zur elektrolytischen Entwickelung von Chlorknallgas beschriebenen Apparat statt der Kugel eine horizontal liegende 40 bis 50 cm lange und 1·5 cm weite Glasröhre ein, deren Enden in enge, mit gut schliessenden Glashähnen versehene Röhren ausmünden. Um jede Spur von Luft auszutreiben, muss man das Gasgemisch eine geraume Zeit lang durch die Röhre streichen lassen. Dann schliesst man die beiden Hähne und füllt zur Absorption des Chlors eine der Spitzen des Rohres, welche für die Aufnahme der Flüssigkeit etwas erweitert ist, mit einer concentrirten Jodkaliumlösung und setzt einen dünnen Kork auf, den man nach Oeffnung des Hahns in das Ende einpresst. Es treten dann einige Tropfen der Flüssigkeit in die Röhre, welche, nachdem der Hahn wieder geschlossen, auf die Oberfläche der Röhre durch geeignetes Neigen verbreitet, das Chlor vollständig absorbiren, indem Jod frei und dadurch die farblose Lösung tiefbraun wird:

$$2\,JK + Cl_2 = 2\,KCl + J_2.$$

Taucht man nun die Röhre in einen Cylinder mit Wasser, öffnet den unteren Hahn und bringt das Wasser im Cylinder und in der Röhre ins gleiche Niveau, so ist die Röhre genau bis zur halben Höhe erfüllt (Fig. 150). Die Natur des rückständigen Gases lässt sich wieder, wie bei dem vorher-

gehenden Versuch, feststellen. Dass das absorbirte Gas Chlorgas war, geht unzweideutig aus der braunen Färbung der Jodkaliumlösung hervor.

Das specifische Gewicht des Gases ist grösser als das der atmosphärischen Luft; es ist von Dalton 1·23, von Biot und Arago 1·247, von Buff 1·255 gefunden worden. Das berechnete specifische Gewicht ist 1·2639, wenn $HCl = 36{\cdot}5$, und 1·25969, wenn $HCl = 36{\cdot}4595$ $(O = 16)$[1]. Aus letzterer Zahl berechnet sich das Gewicht eines Liters Chlorwasserstoff zu 1·6278 g. Da die Salzsäure aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff besteht, so ergibt sich ihr specifisches Gewicht einfach aus dem der Componenten:

½ Volum Wasserstoff	= 0·03463
½ Volum Chlor	= 1·22506
	1·25969

Die specifische Wärme des Salzsäuregases ist = 0·1852[2], wenn diejenige des gleichen Gewichts Wasser = 1 ist, das Refractionsäquivalent desselben = 14·44[3]. Die Bildungswärme des Gases beträgt pro Molecül HCl 22000 Wärmeeinheiten nach Thomsen, 23783 Wärmeeinheiten nach Favre und Silbermann.

Viele Metalle zersetzen die Chlorwasserstoffsäure theils bei gewöhnlicher, theils bei erhöhter Temperatur, wie dies schon oben bei Natrium angegeben wurde. Es entsteht ein Chlormetall und Wasserstoff:

$$2\,HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2.$$

Metalloxyde geben mit dem Gase Chlormetall und Wasser:

$$2\,HCl + ZnO = ZnCl_2 + H_2O,$$

einige unter Erglühen.

Durch starken Druck und grosse Kälte kann das Chlorwasserstoffsäuregas zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden, deren specifisches Gewicht grösser ist, als das des Wassers. Die Verdichtung geschieht auf die Weise, dass man das Gas mittelst einer Pumpe in eine Glasröhre presst, welche durch eine Kältemischung aus starrer Kohlensäure und Aether erkältet wird (Faraday), oder dass man in einer zugeschmolzenen starken Glasröhre Kochsalz oder Salmiak und Schwefelsäure auf einander einwirken lässt. Fig. 151 (a. f. S.) zeigt den hierzu anzuwendenden Apparat. Eine dreimal gebogene, unten zugeschmolzene Röhre enthält bei *a* Stücke von Salmiak (Chlorammonium, NH_4Cl) und bei *b* concentrirte Schwefelsäure, welche durch das Trichterrohr *d* eingegossen ist. Man schmilzt dann das offene Ende der Röhre zu und lässt die Schwefelsäure zu dem Salmiak hinzufliessen. Erkältet man nun den leeren Schenkel der Röhre, so sammelt sich hier das durch seinen eigenen Druck flüssig gewordene Gas an. Faraday[4] hat folgende Spannkraft desselben beobachtet:

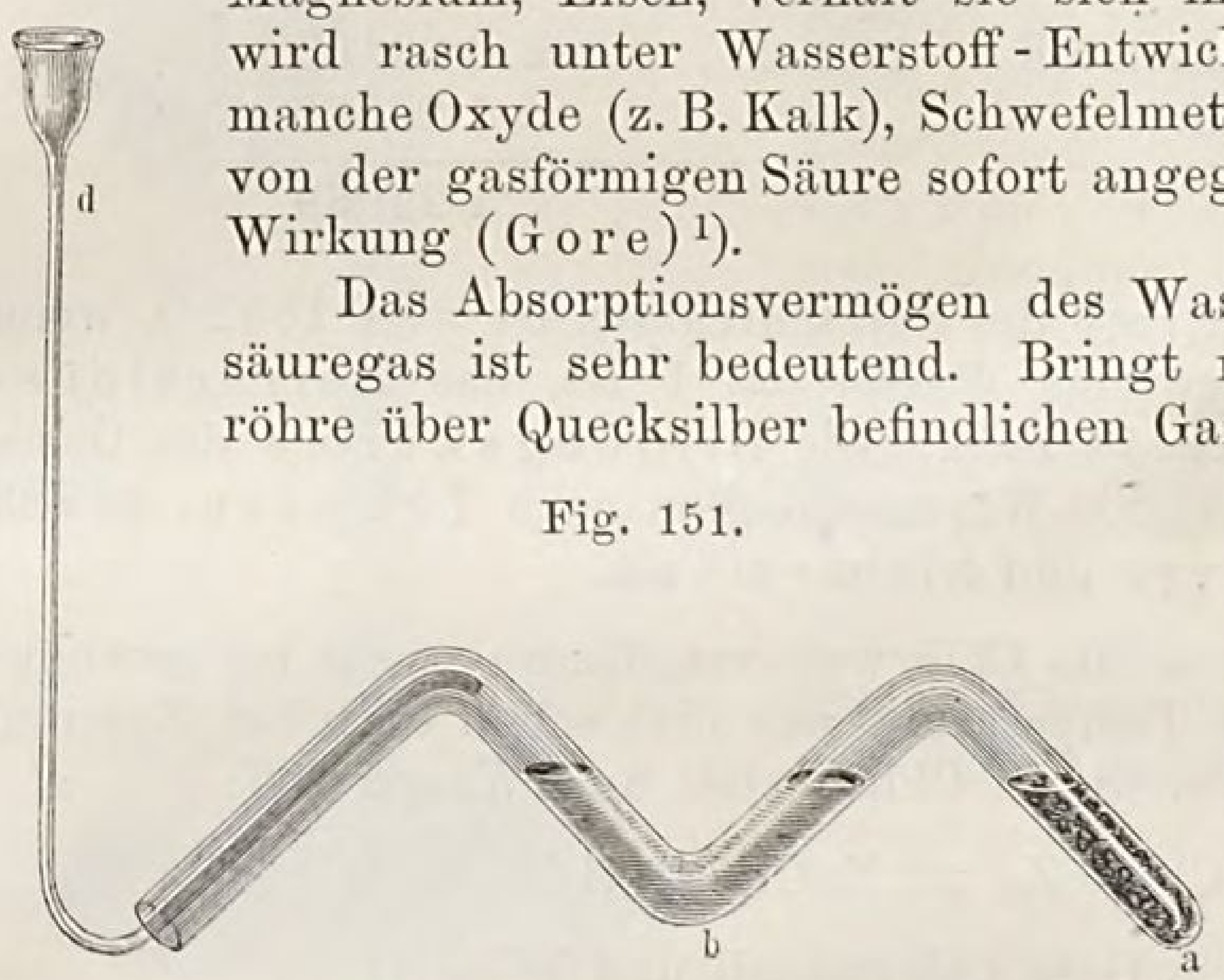
[1] Vergl. S. 299 Anmerk. Für $H = 1$ muss man mit 36·376 rechnen. — [2] Regnault, Jahresber. f. Chem. 1863, 83. — [3] Gladstone, Phil. Mag. (4) **36**, 311; Jahresber. f. Chem. 1868, 118. — [4] Ann. Chem. Pharm. **56**, 155.

Temperatur C.	Atmosphären.	Temperatur C.	Atmosphären.
— 73·33	1·80	— 17·78	15·04
56·67	4·02	6·67	21·09
51·11	5·08	1·11	25·32
41·11	7·40	0·00	26·20
30·00	10·66	+ 4·44	30·67

Die flüssige Säure erstarrt selbst bei — 110 nicht. Sie bricht das Licht schwächer als Wasser, stärker als flüssige Kohlensäure und hat ein specifisches Gewicht von 1·27. Gegen viele Metalle, wie Zink, Magnesium, Eisen, verhält sie sich indifferent, nur Aluminium wird rasch unter Wasserstoff-Entwickelung gelöst. Auch auf manche Oxyde (z. B. Kalk), Schwefelmetalle und Carbonate, welche von der gasförmigen Säure sofort angegriffen werden, ist sie ohne Wirkung (Gore)[1].

Das Absorptionsvermögen des Wassers für Chlorwasserstoffsäuregas ist sehr bedeutend. Bringt man zu dem in der Glasröhre über Quecksilber befindlichen Gase ein Stückchen Eis oder etwas Wasser (mittelst einer Pipette eingeblasen), so wird das Gas in einigen Augenblicken vollständig absorbirt, wenn das Gas völlig frei von Luft ist. Oeffnet man eine mit dem Gase gefüllte Flasche unter Wasser, so steigt das Wasser in dieselbe wie in einem luftleeren Raum, so schnell erfolgt die Absorption. Sehr gut lässt sich dies durch die in Fig. 152 abgebildete, beim Ammoniakgase zu demselben Zwecke dienende Vorrichtung zeigen. Man füllt die Flasche *A* auf die Weise mit dem Chlorwasserstoffsäuregase, dass man dasselbe durch ein hinreichend langes Gasleitungsrohr bis auf den Boden der aufrecht stehenden trocknen Flasche leitet. Die atmosphärische Luft wird durch das specifisch schwerere Gas verdrängt (siehe oben). Sobald an der Mündung der Flasche starke Nebel sich zeigen, als Beweis, dass die Flasche mit dem Gase gefüllt ist, verschliesst man sie mit dem Korke, in welchem die Glasröhre befestigt ist, deren eine Spitze, nämlich die im Innern der Flasche, offen, die andere zugeschmolzen ist. Man stellt dann die Flasche so über ein Becherglas mit kaltem Wasser, wie es aus der Abbildung ersichtlich ist, und bricht, mittelst einer Zange, die Spitze unter Wasser ab. Das Wasser dringt ein, bildet anfangs einen dünnen Strahl, schliesslich eine Garbe und die Flasche füllt sich sehr rasch. Der Versuch macht sich desto schöner, je mehr frei von Luft das Gas ist. Zweckmässig färbt man dabei das Wasser mit Lackmustinctur blau; die einströmende Flüssigkeit röthet sich dann sofort.

Fig. 151.



Bei 0° C. nimmt 1 Vol. Wasser 505·1 (43·09 Proc.) Vol. Chlorwasserstoffsäuregas auf, bei gewöhnlicher Temperatur etwas mehr als 400 Vol.

[1]) Phil. Mag. (4) 29, 541.

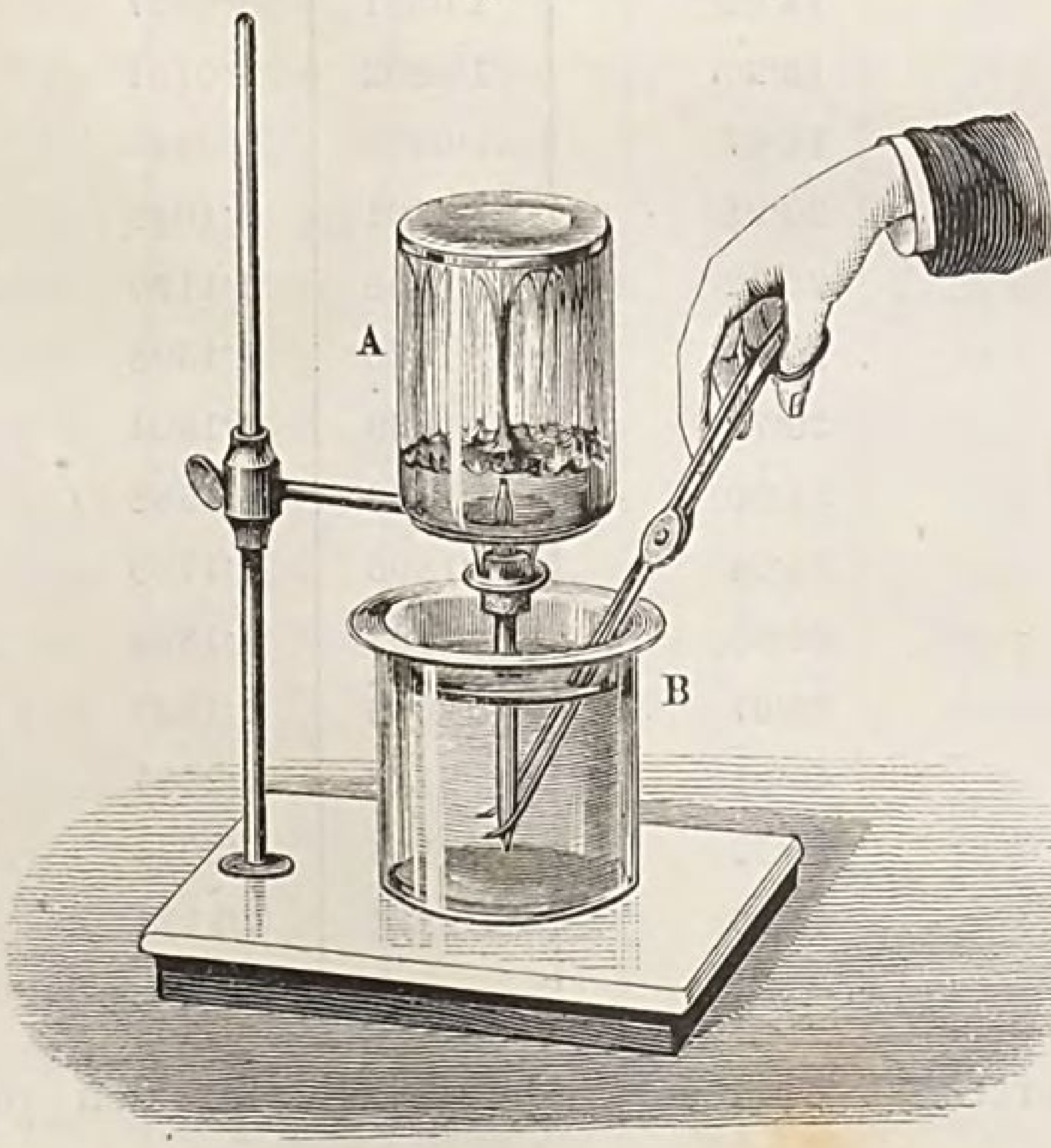
Mit dieser älteren Angabe von Davy und Thomson stimmen die Resultate der neueren Versuche von Roscoe und Dittmar[1]) überein. Nach diesen absorbirt 1 g Wasser bei 760 mm Barometerstand

bei 0° C. . . .	0·825 g Gas	bei 30° C. . . .	0·673 g Gas
„ 4° C. . . .	0·804 „ „	„ 40° C. . . .	0·633 „ „
„ 10° C. . . .	0·772 „ „	„ 50° C. . . .	0·596 „ „
„ 20° C. . . .	0·721 „ „	„ 60° C. . . .	0·561 „ „

0·825 g Gas sind 505 cbcm Gas bei 0° C.
0·721 „ „ „ 440 „ „ „ 0° C.

Die Löslichkeit des Gases bei constanter Temperatur und wechselndem Druck entspricht nicht dem Dalton-Henry'schen Gesetz. Während

Fig. 152.



bei einem Druck von 1 m Quecksilber 1 g Wasser 0·856 g Gas löst, absorbirt dieselbe Menge Wasser bei einem Druck von 0·1 m statt 0·0856 g 0·657 g.

Die Lösung des Gases in Wasser, welche durch Einleiten des Gases in kaltes Wasser erhalten wird[2]), ist die unter dem Namen Chlorwasserstoffsäure oder, üblicher, Salzsäure bekannte Flüssigkeit. Ihr specifisches Gewicht ist grösser als das des Wassers und um so grösser, je concentrirter, je reicher an Säure sie ist. Die concentrirteste Säure, welche bei gewöhnlicher Temperatur und guter Abkühlung des Absorptionswassers zu erhalten steht, hat nahezu das specifische Gewicht 1·2.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **112**, 336.
[2]) Man mache in dem Vortrage hier schon den Versuch, lasse das in dem kleinen Apparate (Fig. 147) entwickelte Gas in Wasser treten.

J. Kolb[1]) hat eine genaue Tabelle über den Gehalt der flüssigen Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten mitgetheilt, mit welcher eine ausführlichere ältere, bis dahin maassgebende von Ure[2]) ziemlich gut übereinstimmt. Die directen Versuchsresultate von Kolb waren:

100 Thle. Säure enthalten HCl	Specifisches Gewicht	
	bei 0^0	bei 15^0
2·22	1·0116	1·0103
3·80	1·0202	1·0189
6·26	1·0335	1·0310
11·02	1·0581	1·0557
15·20	1·0802	1·0751
18·67	1·0988	1·0942
20·91	1·1101	1·1048
23·72	1·1258	1·1196
25·96	1·1370	1·1308
29·72	1·1569	1·1504
31·50	1·1666	1·1588
34·24	1·1806	1·1730
36·63	1·1931	1·1844
38·67	1·2026	1·1938
40·51	1·2110	1·2021
41·72	1·2165	1·2074
43·09	1·2216	1·2124

Hieraus berechnet sich folgende Tabelle für den praktischen Gebrauch:

1) Compt. rend. **74**, 737; Dingl. pol. J. **204**, 322. — 2) Handw. d. pr. Chem. Weimar, 1825, 99.

Aräometergrad.	Specif. Gewicht.	100 Thle. Säure enthalten HCl bei 0°	100 Thle. Säure enthalten bei 15° an: HCl	Säure von 20° Baumé.	Säure von 21° Baumé.	Säure von 22° Baumé.
0	1·000	0·0	0·1	0·3	0·3	0·3
1	1·007	1·4	1·5	4·7	4·4	4·2
2	1·014	2·7	2·9	9·0	8·6	8·1
3	1·022	4·2	4·5	14·1	13·3	12·6
4	1·029	5·5	5·8	18·1	17·1	16·2
5	1·036	6·9	7·3	22·8	21·5	20·4
6	1·044	8·4	8·9	27·8	26·2	24·9
7	1·052	9·9	10·4	32·6	30·7	29·1
8	1·060	11·4	12·0	37·6	35·4	33·6
9	1·067	12·7	13·4	41·9	39·5	37·5
10	1·075	14·2	15·0	46·9	44·2	42·0
11	1·083	15·7	16·5	51·6	48·7	46·2
12	1·091	17·2	18·1	56·7	53·4	50·7
13	1·100	18·9	19·9	62·3	58·7	55·7
14	1·108	20·4	21·5	67·3	63·4	60·2
15	1·116	21·9	23·1	72·3	68·1	64·7
16	1·125	23·6	24·8	77·6	73·2	69·4
17	1·134	25·2	26·6	83·3	78·5	74·5
18	1·143	27·0	28·4	88·9	83·8	79·5
19	1·152	28·7	30·2	94·5	89·0	84·6
19·5	1·157	29·7	31·2	97·7	92·0	87·4
20	1·161	30·4	32·0	100·0	94·4	89·6
20·5	1·166	31·4	33·0	103·3	97·3	92·4
21	1·171	32·3	33·9	106·1	100·0	94·9
21·5	1·175	33·0	34·7	108·6	102·4	97·2
22	1·180	34·1	35·7	111·7	105·3	100·0
22·5	1·185	35·1	36·8	115·2	108·6	103·0
23	1·190	36·1	37·9	118·6	111·8	106·1
23·5	1·195	37·1	39·0	122·0	115·0	109·2
24	1·199	38·0	39·8	124·6	117·4	111·4
24·5	1·205	39·1	41·2	130·0	121·5	115·4
25	1·210	40·2	42·4	132·7	125·0	119·0
25·2	1·212	41·7	42·9	134·3	126·6	120·1

Tabelle von Ure; Temperatur 15⁰ C.

Specifisches Gewicht	Proc. Salzsäure	Proc. Chlor	Specifisches Gewicht	Proc. Salzsäure	Proc. Chlor
1·2000	40·777	39·675	1·1000	20·288	19·837
1·1982	40·369	38·278	1·0980	19·980	19·440
1·1964	39·961	38·882	1·0960	19·572	19·044
1·1946	39·554	38·485	1·0939	19·165	18·647
1·1928	39·146	38·089	1·0919	18·757	18·250
1·1910	38·738	37·692	1·0899	18·349	17·854
1·1893	38·330	37·296	1·0879	17·941	17·457
1·1875	37·923	36·900	1·0859	17·534	17·060
1·1857	37·516	36·503	1·0838	17·126	16·664
1·1846	37·108	36·107	1·0818	16·718	16·267
1·1822	36·700	35·707	1·0798	16·310	15·870
1·1802	36·292	35·310	1·0778	15·902	15·474
1·1782	35·884	34·913	1·0758	15·494	15·077
1·1762	35·476	34·517	1·0738	15·087	14·680
1·1741	35·068	34·121	1·0718	14·679	14·284
1·1721	34·660	33·724	1·0697	14·271	13·887
1·1701	34·252	33·328	1·0677	13·863	13·490
1·1681	33·845	32·931	1·0657	13·456	13·094
1·1661	33·437	32·535	1·0637	13·049	12·697
1·1641	33·029	32·136	1·0617	12·641	12·300
1·1620	32·621	31·746	1·0597	12·233	11·903
1·1599	32·213	31·343	1·0577	11·825	11·506
1·1578	31·805	30·946	1·0557	11·418	11·109
1·1557	31·398	30·550	1·0537	11·010	10·712
1·1537	30·990	30·153	1·0517	10·602	10·316
1·1515	30·582	29·757	1·0497	10·194	9·919
1·1494	30·174	29·361	1·0477	9·786	9·522
1·1473	29·767	28·964	1·0457	9·379	8·126
1·1452	29·359	28·567	1·0437	8·971	8·729
1·1431	28·951	28·171	1·0417	8·563	8·332
1·1410	28·544	27·772	1·0397	8·155	7·935
1·1389	28·136	27·376	1·0377	7·747	7·538
1·1369	27·728	26·979	1·0357	7·340	7·141
1·1349	27·321	26·583	1·0337	6·932	6·745
1·1328	26·913	26·186	1·0318	6·524	6·348
1·1308	26·505	25·789	1·0298	6·116	5·951
1·1287	26·098	25·392	1·0279	5·709	5·554
1·1267	25·690	24·996	1·0259	5·301	5·158
1·1247	25·282	24·599	1·0239	4·893	4·762
1·1226	24·874	24·202	1·0220	4·486	4·365
1·1206	24·466	23·805	1·0200	4·078	3·968
1·1185	24·058	23·408	1·0180	3·670	3·571
1·1164	23·650	23·012	1·0160	3·262	3·174
1·1143	23·342	22·615	1·0140	2·854	2·778
1·1123	22·834	22·218	1·0120	2·447	2·381
1·1102	22·426	21·822	1·0100	2·039	1·984
1·1082	22·019	21·425	1·0080	1·631	1·588
1·1061	21·611	21·028	1·0060	1·124	1·191
1·1041	21·203	20·632	1·0040	0·816	0·795
1·1020	20·796	20·235	1·0020	0·408	0·397

Annähernd findet man den Procentgehalt der Salzsäure, wenn man die Decimalstellen des bei mittlerer Temperatur gefundenen specifischen Gewichtes durch 51 dividirt. Wäre das specifische Gewicht z. B. 1·143, so würde also 143 durch 51 zu dividiren sein. Man erhält 28·04, während die Tabelle 28·8 ergibt[1]).

Der Ausdehnungscoëfficient der concentrirtesten (43·09 Procent HCl haltenden) Säure ist = 0·058, also neunmal grösser als der des Wassers. Der Coëfficient der gewöhnlichen käuflichen Salzsäure (mit 36·61 Proc. HCl) ist achtmal grösser als der des Wassers. Folgende kleine Tabelle gibt die Ausdehnung für verschiedene specifische Gewichte zwischen 0° und 100° an. Eine Lösung, welche auf 100 Thle. Wasser die über den Columnen stehende Menge Chlorwasserstoff enthält und bei 19·5° das angegebene specifische Gewicht hat, erfüllt, das Volum der letzteren Temperatur = 1 gesetzt, bei den anderen beigesetzten Temperaturen folgende Volume[2]):

Specifisches Gewicht	8·9 1·0401	16·6 1·0704	25·5 1·1010	35·8 1·1330	46·6 1·1608
0	0·99557	0·99379	0·99221	0·99079	0·98982
19·5	1·00000	1·00000	1·00000	1·00000	1·00000
40	1·00707	1·00781	1·00877	1·00990	1·01063
60	1·01588	1·01665	1·01794	1·01969	1·02108
80	1·02639	1·02676	1·02791	1·02986	
100	1·03855	1·03801	1·03867	1.04059	

Nach Berthelot[3]) ist das Molecularvolum von Salzsäure, welche auf 1 Molecül HCl n Molecül Wasser enthält durch die Gleichung

$$V = 18\,n + \frac{10}{n}$$

ausgedrückt.

Die Auflösungswärme der Salzsäure beträgt nach J. Thomsen[4]) 17314 Wärmeeinheiten. Mischt man nach Berthelot[5]) Salzsäure, welche auf 1 Mol. Salzsäure n Mol. Wasser enthält ($HCl + n\,H_2O$), mit viel Wasser, so ist die entwickelte Wärmemenge

$$Q = \frac{11620}{n}.$$

[1]) Nach J. Thomsen ist das spec. Gewicht der Salzsäure

$$s = \frac{100}{100 - p}\left(\frac{100 - 1{\cdot}0765\,p}{100 - 0{\cdot}7260\,p}\right)^{3/2},$$

wenn p der Procentgehalt ist. Die Constanten dieser Gleichung sind aus der Tabelle von Ure berechnet (Pogg. Ann. 1874, Jubelband, 144).

[2]) Kremers, Pogg. Ann. 108, 115. — [3]) Compt. rend. 76, 679. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1871, 945. — [5]) Ann. chim. phys. (4) 29, 94. Nach Thomsen ist dieser Ausdruck nicht ganz richtig (Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 717) und die Zahl 11620 besser durch 11800 zu ersetzen.

Die flüssige Säure reagirt ausserordentlich stark sauer, concentrirt ist sie ätzend sauer. Ihre chemischen Wirkungen sind die des Chlorwasserstoffsäuregases. Sie löst verschiedene Metalle unter Entwickelung von Wasserstoffgas, indem lösliche Chlormetalle (Chloride) entstehen, verwandelt Metalloxyde unter Bildung von Wasser in Chlormetalle, die in Lösung gehen, wenn sie löslich sind, gibt mit vielen Schwefelmetallen Chlormetalle unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas (z. B. $FeS + 2HCl = FeCl_2 + SH_2$). Mit Superoxyden, überhaupt Sauerstoffverbindungen, welche den Sauerstoff theilweise lose gebunden enthalten, liefert sie Chlorgas.

Die sehr concentrirte Säure lässt schon bei gewöhnlicher Temperatur Gas abdunsten, sie raucht an der Luft. Sehr bemerswerth ist ihr Verhalten beim Erhitzen. Sie gibt dabei anfangs feuchtes Gas aus, bis ihr specifisches Gewicht auf ungefähr 1·145 herabgekommen und ihr Siedepunkt auf 100° C. gestiegen ist, wo dann mit dem Gase gleichzeitig so viel Wasserdampf auftritt, dass beide zusammen, bei guter Abkühlung, z. B. in einer gut gekühlten Vorlage, zu höchst concentrirter Salzsäure (1·19 specifisches Gewicht) verdichtet werden (Otto). Die Menge des Wasserdampfs wird dann immer grösser und der Siedepunkt steigt immer höher, bis eine Säure von 1·104 specif. Gewicht entstanden ist, welche bei ungefähr 110° C. siedet und unverändert verdampft, also aus einer Retorte unverändert in die Vorlage überdestillirt. Diese unverändert destillirende Säure enthält 20·24 Procent Chlorwasserstoffsäure, was der Formel: $HCl + 8H_2O$ entspricht (Bineau). Es ist aber trotzdem nicht anzunehmen, dass hier eine wirkliche chemische Verbindung vorliegt, da Roscoe und Dittmar[1]) gefunden haben, dass bei wechselndem Druck der Gehalt an Salzsäure ein verschiedener, wenn auch für jeden Druck ein constanter ist. Roscoe und Dittmar erhielten folgende Resultate:

I.	II.	I.	II.	I.	II.
0·05	23·2	0·8	20·2	1·7	18·8
0·10	22·9	0·9	19·9	1·8	18·7
0·20	22·3	1·0	19·7	1·9	18·6
0·30	21·8	1·1	19·5	2·0	18·5
0·40	21·4	1·2	19·4	2·1	18·4
0·50	21·1	1·3	19·3	2·2	18·3
0·60	20·7	1·4	19·1	2·3	18·2
0·70	20·4	1·5	19·0	2·4	18·1
0·76	20·24	1·6	18·9	2·5	18·0

Columne I gibt hierbei den Quecksilberdruck in m, Columne II den Procentgehalt der rückständigen Säure an HCl an. Lässt man concentrirte Salzsäure an der Luft verdampfen, so bleibt nach Graham eine Säure von der Zusammensetzung $HCl + 6H_2O$ zurück.

Eben so wie durch Verdampfen verliert eine concentrirte Salzsäure beim Einleiten von trockener Luft Salzsäuregas. Der Rückstand hat für

[1]) Ann. Chem. Pharm. **112**, 336 und **116**, 213.

jede Temperatur eine constante Zusammensetzung, und diese ist die nämliche wie die, der bei dieser Temperatur unverändert siedenden Säure. Folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung von Salzsäure nach dem Einleiten von Luft bei verschiedenen Temperaturen:

Temperatur.	HCl.	Temperatur.	HCl.
0^0	25·0 Proc.	55^0	23·2 Proc.
5^0	24·9 „	60^0	23·0 „
10^0	24·7 „	65^0	22·8 „
15^0	24·6 „	70^0	22·6 „
20^0	24·4 „	75^0	22·3 „
25^0	24·3 „	80^0	22·0 „
30^0	24·1 „	85^0	21·7 „
35^0	23·9 „	90^0	21·4 „
40^0	23·8 „	95^0	21·1 „
45^0	23·6 „	100^0	20·7 „
50^0	23·4 „		

Eine Säure von 22·9 Proc. Gehalt an HCl siedet bei 61 bis 62^0 unter einem Druck von 0·1 m. Dem entsprechend erhält man beim Hindurchleiten von Luft durch concentrirte Salzsäure bei 62^0 als Rückstand eine Säure von 22·9 Proc. HCl. Es wird dies noch durch folgende von Roscoe und Dittmar angegebene Tabelle erläutert:

Druck in m.	Siedepunkt.	Procentgehalt an HCl.	Temperatur beim Luftstrom.	Procentgehalt an HCl.
0·10	61 bis 62^0	22·8	62^0	22·9
0·21	76 bis 77^0	22·1	77^0	22·2
0·30	84 bis 85^0	21·7	85^0	21·7
0·38	91^0	21·3	91^0	21·4
0·49	97^0	20·9	98^0	21·1

J. Thomsen [1]) nimmt in der gelösten Chlorwasserstoffsäure ein Hydrat ClH, H_2O an, welches nach ihm die Constitution HClH.OH hat. Das Chlor ist in der Chlorwasserstoffsäure darnach dreiwerthig und mit 2 Atom Wasserstoff und der einwerthigen Hydroxylgruppe verbunden.

[1]) Pogg. Ann. 1874, Jubelband, 135. Die Gründe, welche Thomsen für diese Ansicht entwickelt, können hier nicht ausführlich mitgetheilt werden. Kurz ausgedrückt sind sie: 1) Die Isomorphie der wasserhaltigen Chlorverbindungen mit anderen Salzen, wenn jene für jedes darin enthaltene Chloratom ein Molecul Wasser mehr enthalten als diese; 2) das specifische Gewicht und die specifische Wärme der wässrigen Säure und 3) die Wärmephänomene bei der Absorp-

Thomsen vergleicht die Säure mit der Ameisensäure und der unterphosphorigen Säure (siehe diese):

Ameisensäure	H.CO.OH
Chlorwasserstoffsäure .	H.ClH.OH
Unterphosphorige Säure	H.POH.OH.

Berthelot[1]) nimmt die Existenz eines Hydrates $ClH + 8H_2O$ in wässriger Lösung an, eine Ansicht, welcher Thomsen[2]) auf das bestimmteste widerspricht.

Pierre und Puchot[3]) haben in neuester Zeit ein festes Hydrat der Chlorwasserstoffsäure $HCl + 2H_2O$ erhalten, welches bei — 18° schmilzt. Die Verbindung entsteht, wenn in Chlorwasserstoffsäure, die auf — 22° abgekühlt ist, ein Strom von Chlorwasserstoffgas eingeleitet wird. Sie scheidet sich dann in Krystallen aus, und die Temperatur steigt plötzlich auf — 18°. Die Krystalle sind wenig beständig und stossen an der Luft dicke weisse Dämpfe aus, indem sie sich zersetzen.

Beim Zusammenbringen von Schnee mit concentrirter Salzsäure tritt eine starke Abkühlung ein, so dass diese Mischung eine kräftige und billige Kältemischung bildet. Wenn man 2 Thle. Schnee mit 1 Thl. käuflicher concentrirter Salzsäure mischt, so erhält man nach Pierre und Puchot eine Temperaturerniedrigung von — 32°, oder wenn man die Säure vorher auf — 15° bis — 16° abkühlt, eine Temperaturerniedrigung von — 35°. G. Witz[4]) empfiehlt gleiche Theile Schnee und Salzsäure anzuwenden.

Auch von Weingeist wird die Salzsäure lebhaft und unter starker Erwärmung absorbirt. Beim Erwärmen der erhaltenen Lösung entweicht aber nicht Salzsäure, sondern Chloräthyl:

$$C_2H_5OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O.$$

Weingeist von 0·836 specif. Gewicht löst bei 17·5° und 0·758 m Druck sein 327faches Maass Salzsäuregas, vermehrt sein Volum um 0·324 und erreicht 1·005 specifisches Gewicht.

Sättigt man nach Otto concentrirte Salzsäure bei 0° mit Chlorgas, so entsteht kein Chlorhydrat; er betrachtet daher die Flüssigkeit als eine Lösung von Wasserstoffsuperchlorid, ebenso wie eine Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure als Wasserstoffsuperjodid betrachtet werden kann.

Die Salzsäure wird für die ausgedehnte Verwendung, welche sie theils in den Laboratorien, theils für technische Zwecke erleidet, in grosser Menge dargestellt und auch in enormer Menge als Nebenproduct gewonnen. Um das praktische Verfahren der Darstellung beurtheilen zu können, ist es erforderlich, die Wechselwirkung beim Zusammenbringen von Kochsalz und Schwefelsäure und die Erscheinungen, welche sich dabei zeigen, genau zu kennen. Ausserdem müssen die Umstände gekannt sein, unter denen die Säure rein oder nicht rein resultirt.

Es ist schon oben angegeben worden, dass beim Zusammenbringen von 2 Molecül Kochsalz und 1 Molecül Schwefelsäure saures Natriumsulfat und Salzsäure entstehen, also ein Molecül Chlornatrium übrig bleibt.

tion des Chlorwasserstoffs durch Wasser, wie auch beim Vermischen der wässrigen Säure mit Wasser.

[1]) Ann. chim. phys. (4) **29**, 94. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 717. — [3]) Compt. rend. **82**, 45. — [4]) Compt. rend. **82**, 329.

Erst bei Glühhitze, also einer Temperatur, welche Glasgefässe nicht ertragen können, wirkt das saure Natriumsulfat auf das zweite Molecül Kochsalz ein. Es gilt daher als Regel, dass bei der Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure aus Glasgefässen auf 1 Mol. Schwefelsäure 1 Mol. Kochsalz genommen werden muss.

Wird die Schwefelsäure unverdünnt, wenn auch nach und nach, in kleinen Antheilen auf das Kochsalz gegeben, so ist die Reaction äusserst heftig. Es entwickelt sich dann schon in der Kälte stürmisch Chlorwasserstoffsäuregas unter starkem Schäumen und erhitzt man später, um die Zersetzung zu vollenden, die Masse bis zum Schmelzen, so droht dieselbe überzusteigen wegen der zähflüssigen Beschaffenheit. Wasserdampf tritt auch gegen das Ende des Zersetzungprocesses, ungeachtet der ziemlich hohen Temperatur, nicht, oder doch nur in sehr geringer Menge auf, da das zweifach schwefelsaure Natrium das Wasser bindet.

Wendet man die Schwefelsäure mit $^{1}/_{6}$ bis $^{1}/_{4}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt an (Säure von 1·720 oder 1·66 specif. Gewicht), so findet zwar ebenfalls noch in der Kälte Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas statt — natürlich um so weniger, je mehr Wasser genommen wurde — aber die Masse schäumt weit weniger stark, wird wegen des vorhandenen Wassers leichter flüssig und steigt bei vorsichtigem Erhitzen nicht bedeutend. Auch in diesem Falle geht die Chlorwasserstoffsäure zum grössten Theil als Gas frei von heissem Wasserdampf über, nur die letzten Antheile werden von dem Antheile Wasser, den das zweifach schwefelsaure Natrium nicht bindet, zurückgehalten und treten mit dem Gase als heisser Salzsäuredampf auf.

Nimmt man endlich die Schwefelsäure mit $^{1}/_{3}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt (Säure von 1·6 specif. Gewicht), so findet in der Kälte so gut wie keine Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas statt, weil alles Gas in der flüssigen Masse gelöst bleibt; beim Erwärmen gibt das Gemisch Chlorwasserstoffsäuregas in reichlicher Menge, aber ein nicht unbeträchtlicher Theil des Gases geht erst beim Sieden der Masse als heisser Salzsäuredampf über.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, zu bemerken, dass das, was vorstehend über die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Kochsalz in der Kälte gesagt ist, sich auf das gewöhnliche Küchensalz und auf sehr zerkleinertes Steinsalz bezieht. Dichtes Steinsalz in grösseren Stücken kann mit concentrirter Schwefelsäure übergossen werden, ohne dass stürmische Gasentwickelung stattfindet.

Die Verunreinigungen, welche sich in der englischen Schwefelsäure nicht selten finden, müssen bei der Bereitung der Salzsäure sorgfältig beachtet und entfernt werden, wenn die Säure rein werden soll. Enthält die Schwefelsäure salpetrige Säure oder Salpetersäure, so tritt neben Chlorwasserstoffsäuregas gleichzeitig Chlorgas auf. Kommt Arsen (arsenige Säure) in der Säure vor, so entsteht flüchtiges Chlorarsen und die Salzsäure wird arsenhaltig. Ist die Schwefelsäure nicht frei von schwefliger Säure, so entweicht mit dem Chlorwasserstoffgase auch diese Säure. Kochsalz, welches organische Substanzen enthält, kann ebenfalls Veranlassung zur Verunreinigung der Salzsäure mit schwefliger Säure geben, da beim Erhitzen der Schwefelsäure mit organischen Substanzen schweflige Säure gebildet wird. Kochsalz, welches Eisenchlorid enthält, liefert bei nicht ge-

höriger Vorsicht eine mit diesem verunreinigte Säure, da das Eisenchlorid flüchtig ist. Auf welche Weise die Schwefelsäure zur Darstellung völlig reiner Salzsäure zu reinigen ist, wird später bei der Schwefelsäure angegeben werden. Für die meisten Zwecke genügt es, die Säure zuerst mit etwas Papier zu erhitzen, um die etwa vorhandene Arsensäure in arsenige Säure zu verwandeln und die Säuren des Stickstoffs zu zerstören, dann etwas Salzsäure oder Kochsalz zuzumischen und zu erhitzen. Man entfernt so vorher das Arsen als Chlorarsen, was bei dem Salzsäureprocesse in die Salzsäure gelangen würde. Die käufliche reine Schwefelsäure liefert ohne Weiteres ein bis auf Spuren von Arsen reines Salzsäuregas.

Fig. 153.



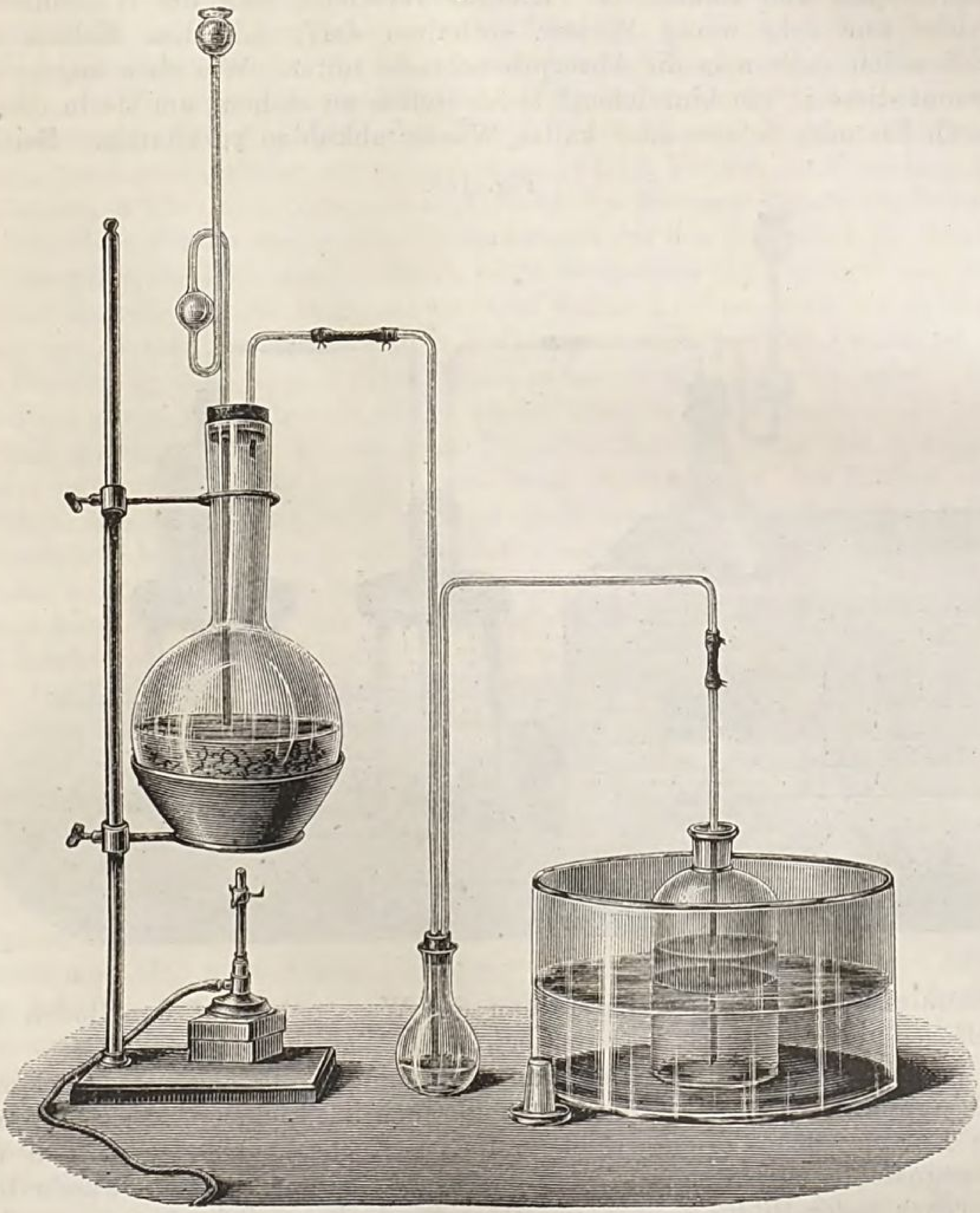
Nach dem Vorstehenden wird sich nun das praktische Verfahren zur Bereitung der Salzsäure beurtheilen lassen.

Ein einfacher Apparat zur Darstellung kleiner Mengen von Salzsäure ist Fig. 153 abgebildet. Man übergiesst in dem Kolben 10 Theile Kochsalz mit einem erkalteten Gemische aus $17\frac{1}{2}$ Theilen englischer Schwefelsäure und $5\frac{1}{2}$ Theilen Wasser, und steckt den Kork mit der Gasleitungsröhre auf. Der Kolben steht in der Abbildung auf einem Gasofen, selbstverständlich kann er eben so gut auf den Ring eines Windofens gestellt werden.

Die Gasentwickelung beginnt bei gelindem Erwärmen; man lässt das Gas in eine Flasche treten, welche eben so viel kaltes destillirtes Wasser enthält, als man Kochsalz genommen hat, und welche davon nur zu $\frac{2}{3}$ gefüllt ist. Durch Einstellen der Flasche in Eis oder Schnee, oder in fliessendes kaltes Wasser, sorgt man für gute Abkühlung, denn die Absorption des Gases erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentwickelung (S. 319). Die Gasleitungsröhre darf nur wenig in das Wasser tauchen, da die entstehende flüssige Säure zu Boden sinkt. Ungefähr $\frac{2}{3}$ des Chlorwasserstoffsäuregases gehen kalt über, dann wird das Gas mehr und mehr mit heissen Wasserdämpfen gemengt. Man unterbricht die Operation, wenn erforderliche Abkühlung nicht mehr leicht zu erreichen ist. Den Rest kann man in eine leere, gut zu kühlende Flasche als verdünnte Säure abdestilliren. Da sich das Volumen des Wassers in der Absorptionsflasche durch Aufnahme des Gases vergrössert, so muss die Flasche auf einem Untersatze stehen, den man nach und nach erniedrigen kann. Wenn in der Mitte des herabsteigenden Schenkels der Gasleitungsröhre eine Kugel angeblasen ist, so verhütet diese das bei unachtsamem Arbeiten eintretende Zurücksteigen der Flüssigkeit der Absorptionsflasche in den Kolben. Die Kugel nimmt dann, vorausgesetzt, dass die Röhre nur wenig in die Flüssigkeit taucht, die ganze Menge der aufsteigenden Flüssigkeit auf, und hierauf dringt Luft unten ein.

Fig. 154 und Fig. 155 zeigen ebenfalls Apparate zur Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas und zur Bereitung von Salzsäure in den Laboratorien. Sie unterscheiden sich von dem vorigen Apparate dadurch, dass der Entwickelungskolben mit einer Eingussröhre versehen ist und dass eine Waschflasche eingeschaltet ist. Durch die Eingussröhre

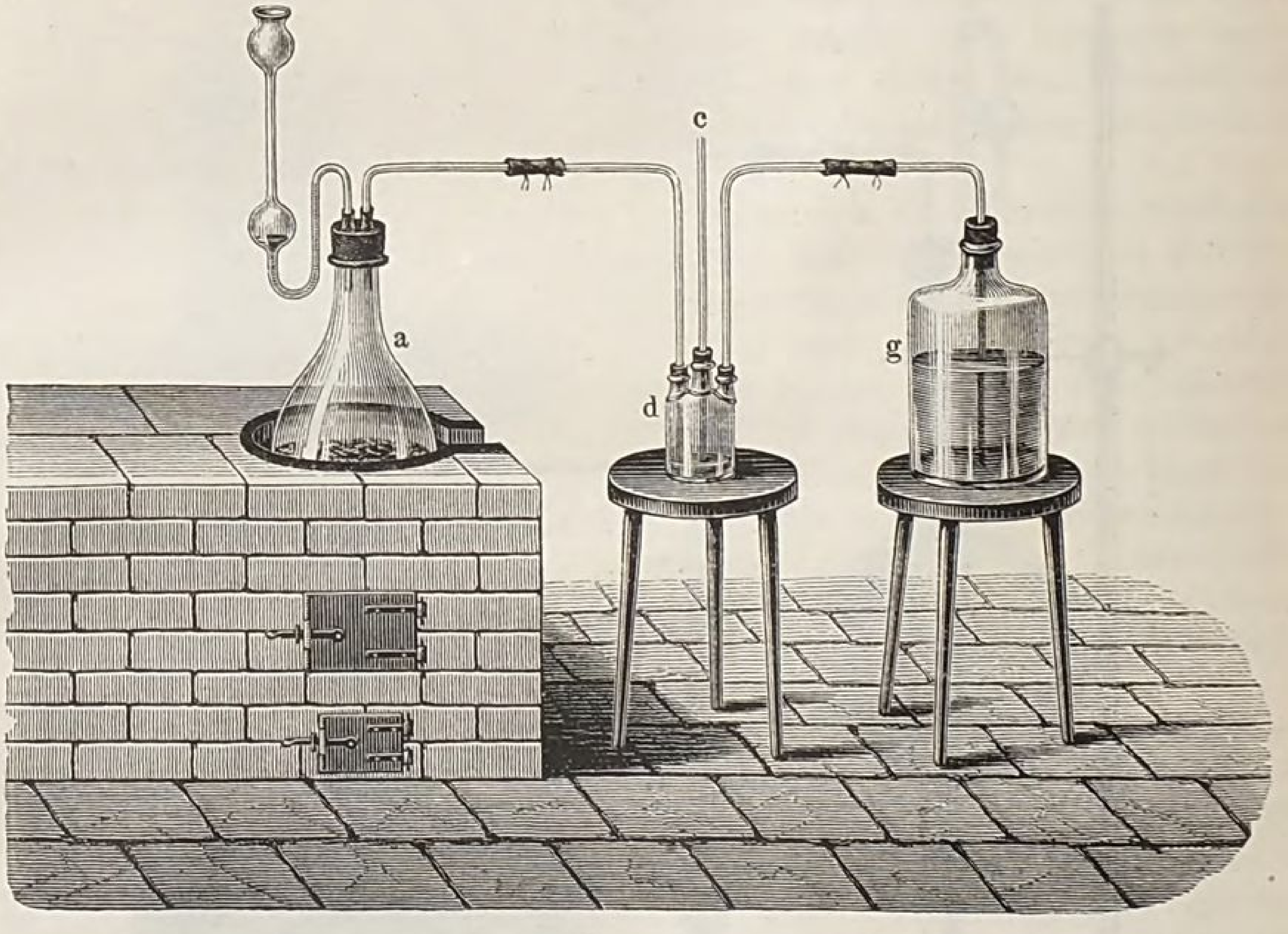
Fig. 154.



kann man begreiflich die Schwefelsäure, nachdem der Apparat zusammengestellt ist, nach und nach eingiessen, was die Anwendung weniger stark verdünnter Säure ermöglicht. Dadurch wird, nach Früherem, erreicht, dass eine grössere Menge des Chlorwasserstoffsäuregases kalt, ohne heissen Wasserdampf übergeht. Ausserdem wirkt die Eingussröhre auch als Sicherheitsröhre; sie verhindert das Zurücksteigen der Flüssigkeit der Waschflasche in den Kolben. Die verschiedene Art und Weise, den Kolben zu erhitzen, sind aus den Abbildungen verständlich.

Man wendet auf 10 Theile Kochsalz $17^1/_2$ Theile englische Schwefelsäure an, welche mit 4 Theilen Wasser verdünnt sind. Nachdem das Kochsalz in den Kolben geschüttet ist, wird der gut passende Kork mit der Eingussröhre und der Gasleitungsröhre aufgesetzt [1]). Die Fugen, so wie der Kork, der häufig nicht dicht genug ist, werden mit geschmolzenem Harze verstrichen, oder mit einem Harzkitte gedichtet. Sehr zweckmässig sind Stöpsel von Kautschuk. Hierauf verbindet man die Waschflasche, welche nur sehr wenig Wasser enthalten darf, mit dem Kolben und schliesslich stellt man die Absorptionsflasche unter. Wie oben angegeben, kommt diese in ein hinreichend tiefes Gefäss zu stehen, um sie in diesem durch Eis oder Schnee oder kaltes Wasser abkühlen zu können. Bei der

Fig. 155.



Abkühlung durch Wasser leitet man das Wasser bis auf den Boden des Gefässes und oben lässt man das erwärmte Wasser ablaufen.

Wenn der Apparat vollständig in Ordnung gebracht ist, giesst man die verdünnte Schwefelsäure nach und nach in kleinen Antheilen durch die Eingussröhre (Trichterröhre) auf das Kochsalz. Jeder Antheil der eingegossenen Säure bewirkt lebhafte Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas unter Bildung eines grossblasigen lockeren Schaumes, man darf deshalb die Antheile nicht zu gross nehmen und sie nicht zu rasch auf einander folgen lassen. Das entweichende Gas treibt bald die Luft aus dem Apparate und wird dann vollständig von dem Absorptionswasser aufgenommen, wenn das Gasleitungsrohr auch nur eben die Oberfläche dessel-

[1]) Will man dem oberen Theil des Kolbenhalses grössere Widerstandsfähigkeit geben, so muss man denselben mit gekleistertem Papier mehrfach umkleben, zweckmässig auch noch dicht mit Bindfaden umwickeln.

ben berührt. Anfangs hält allerdings das Wasser der Waschflasche das Gas zurück, aber sehr bald wird dies so heiss, dass es das Gas wieder entlässt. Sobald alle Säure eingegossen ist, erwärmt man den Kolben zuerst sehr vorsichtig, bis sich der lockere Schaum verloren hat, dann nach und nach stärker, bis zum vollständigen Schmelzen seines Inhalts. In dem Maasse, als das Volumen des Absorptionswassers durch die Aufnahme des Gases vermehrt wird, stellt man die Absorptionsflasche niedriger. Sobald nicht mehr kaltes Chlorwasserstoffsäuregas auftritt, sondern heisser Dampf entweicht, welcher die Leitungsröhren und das Zwischengefäss stark erhitzt, ist die Operation zu beenden. Der heisse Dampf ist keineswegs Wasserdampf allein, sondern der Dampf einer wässerigen flüssigen Salzsäure; man erleidet also streng genommen einen Verlust an Chlorwasserstoffsäure, wenn man diesen Dampf nicht zu flüssiger Säure verdichtet. Es ist indess bei der angegebenen Verdünnung der Schwefelsäure die Menge der dampfförmig auftretenden Säure nicht bedeutend (10 Procent) und der Verlust derselben wird mehr als gedeckt dadurch, dass man bei Anwendung der so verdünnten Säure den Kolben unversehrt erhält, während er bei Benutzung von concentrirter Säure meistentheils verloren geht. Bei Benutzung von concentrirter Säure bleibt nämlich als Rückstand in dem Kolben geschmolzenes saures schwefelsaures Natrium, das bei geringer Temperaturerniedrigung erstarrt und dabei in der Regel den Kolben zersprengt. Bei Anwendung einer verdünnten Säure ist der Rückstand als eine concentrirte Lösung von zweifach-schwefelsaurem Natrium zu betrachten, welche man, ohne Krystallisation befürchten zu müssen, so weit erkalten lassen kann, dass dann, zur Verdünnung derselben, heisses Wasser durch die Trichterröhre in den Kolben gegossen werden darf.

Die Stärke, Concentration, der erhaltenen Säure hängt natürlich von dem Verhältnisse des vorgeschlagenen Wassers zum angewandten Kochsalze ab. 10 Kochsalz geben bei vollständiger Zersetzung 6·2 Chorwasserstoffsäuregas. Da nun bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser höchstens so viel Chlorwasserstoffsäuregas absorbirt, dass eine flüssige Salzsäure von 1·19 specif. Gewicht entsteht, welche 37·9 Procent Chlorwasserstoffsäuregas enthält, so können von 10 Kochsalz 16 einer solchen Säure gewonnen werden. In Rücksicht darauf, dass mit dem Gase etwas Wasser übergeht, würde man also nicht völlig 10 Wasser in die Absorptionsflasche zu bringen haben. Aber das Kochsalz ist nie absolut trocken, es wird ferner, wie gesagt, nicht alles Gas ausgetrieben und das Waschwasser hält Säure zurück; man bekommt daher in der Praxis von 1 Theil Kochsalz, wenn nahezu das gleiche Gewicht Wasser vorgeschlagen wird, etwa $1^1/_2$ Theile Säure von ungefähr 1·164 specif. Gewicht. Für die meisten Verwendungen genügt Säure von 1·12 bis 1·13 specif. Gewicht, man kann daher das erhaltene Präparat noch verdünnen, oder man kann eine grössere Menge von Wasser zur Absorption des Gases benutzen, etwa $1^1/_2$ Theile auf 1 Theil Kochsalz.

Die Verdünnung einer concentrirten Säure auf einen bestimmten niederen Gehalt ist mit Hülfe der oben angegebenen Tabelle von Kolb leicht zu bewerkstelligen. Die Mengen der concentrirten und der verdünnten Säure sind nämlich begreiflich umgekehrt proportional ihrem Gehalte. Dividirt man daher den Procentgehalt der concentrirten Säure durch den Procentgehalt der darzustellenden verdünnten Säure, so zeigt

der Quotient die Menge der verdünnten Säure an, welche aus 1 Theil concentrirter entstehen wird. Man habe z. B. eine Säure von 1·19 specif. Gewicht, also von 37·9 Procent Gehalt an H Cl, und wolle dieselbe durch Zusatz von Wasser in Säure von 1·060 specif. Gewicht (das der verdünnten Salzsäure der Pharm. Germ.), also von 12·0 Procent Säuregehalt, umwandeln, so gibt 1 Thl. jener Säure 3·16 dieser Säure, denn $\frac{37 \cdot 9}{12 \cdot 0} = 3 \cdot 16$. Es sind daher 100 Thle. jener Säure mit 216 Thln. Wasser zu vermischen. — Ist ein bestimmtes Gewicht der concentrirten Säure zu verdünnen, so multiplicirt man das Gewicht mit dem Procentgehalte und dividirt das Product durch den Procentgehalt der darzustellenden verdünnten Säure; der Quotient ergibt dann das Gewicht der verdünnten Säure. Sollen z. B. 330 g Säure von 1·19 specif. Gewicht zu Säure von 1·060 specif. Gewicht verdünnt werden, so sind 712·8 g Wasser zuzusetzen; denn $\frac{330 \times 37 \cdot 9}{12 \cdot 0} = 1042 \cdot 8$ und $1042 \cdot 8 - 330 = 712 \cdot 8$. — Soll umgekehrt ein bestimmtes Gewicht verdünnter Säure aus concentrirter bereitet werden, so erfährt man die zu nehmende Menge der letzteren, wenn man das Gewicht der verdünnten Säure mit ihrem Procentgehalte multiplicirt und das Product durch den Procentgehalt der concentrirten Säure dividirt. Sind z. B. 500 g Säure von 1·06 specif. Gewicht aus Säure von 1·19 specif. Gewicht darzustellen, so hat man 158·2 g der letzteren mit 341·8 g Wasser zu vermischen; denn $\frac{500 \times 12 \cdot 0}{37 \cdot 9} = 158 \cdot 2$.

Für die gewöhnlichen Verwendungen der Säure reicht es immer aus, den Gehalt nach dem specifischen Gewichte anzugeben und zu bestimmen. Ganz genau wird der Gehalt durch die acidimetrische Prüfung ermittelt. Man nimmt 3·65 g zur Prüfung (z. B. 18·25 g zu 250 cbcm verdünnt und davon 50 cbcm pipettirt); jedes Cubikcentimeter verbrauchter Normal-Alkalilösung zeigt dann ein Procent Chlorwasserstoffsäure an. Nimmt man eine beliebige, mit Grammengewicht abgewogene Menge der Säure zur Prüfung, so erfährt man die Grammen Säure in dieser Menge, wenn man die verbrauchten Cubikcentimeter der Alkalilösung mit 0·0365 multiplicirt.

Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass die Apparate zur Entwickelung grösserer Mengen von Chlorwasserstoffsäuregas für die Bereitung flüssiger Säure, auch Anwendung finden bei der Entwickelung des Gases für andere Zwecke, z. B. wenn man zur Bereitung mancher Aetherarten eines anhaltenden Stromes Chlorwasserstoffsäuregas bedarf. Man nimmt den Kolben mit der Eingussröhre und verdünnt die Schwefelsäure mit $^1/_5$, höchstens $^1/_4$ Wasser. Muss das Gas trocken sein, so gibt man in die Waschflasche anstatt des Wassers, reine concentrirte Schwefelsäure, und dann lässt man es noch durch eine lange Röhre gehen, welche Chlorcalcium in Stücken enthält.

Von der Darstellung der reinen Salzsäure aus der rohen Säure des Handels und der Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas aus derselben, wird unten die Rede sein.

Die reine Salzsäure muss völlig farblos sein. Ob sie raucht oder nicht, hängt von der Concentration ab. Die Säure der Apotheken muss das von der Landes-Pharmacopoe vorgeschriebene specifische Gewicht und den entsprechenden Gehalt zeigen. Die *Pharmacopoea Germanica* verlangt das specifische Gewicht 1·124, dem ein Gehalt von ungefähr 25 Procent entspricht. — Die Säure in einem Schälchen erwärmt, muss völlig verdampfen, darf keinen Rückstand hinterlassen (Salze). — Sie darf, verdünnt, nicht getrübt werden durch Chlorbarium (Schwefelsäure). — Sie darf nicht Goldblättchen auflösen und Jodkaliumkleister nicht blau färben (Chlor). — Sie darf, mit einigen Tropfen Zinnchlorürlösung versetzt, nicht Schwefelwasserstoff ausgeben; ein mit Bleizuckerlösung betupftes Papier, womit man das Glas bedeckt, darf also nicht geschwärzt werden (schweflige Säure). Aus einer mit schwefliger Säure verunreinigten Säure wird durch Zink schwefelwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelt (durch Einleiten in ammoniakalische Lösung von Nitroprussidnatrium zu erkennen) und solche Säure wird, verdünnt, nicht sofort durch eine Lösung von übermangansaurem Kalium geröthet. Gibt man zu Säure, welche schweflige Säure enthält, Chlorbarium und filtrirt man von dem eventuell hierbei ausgeschiedenen schwefelsauren Barium ab, so fällt auf Zusatz von Chlorwasser abermals schwefelsaures Barium nieder. Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass Chlor und schweflige Säure einander ausschliessen, dass nicht beide zugleich vorkommen können. — Mit Schwefelwasserstoff darf die Säure auch nach längerer Zeit keinen gelben Niederschlag geben und beim Erwärmen mit 1 Thl. Zinnchlorür auf 10 Thle. Säure kein brauner Absatz entstehen (Arsen)[1]. Enthält die Säure Chlor oder schweflige Säure oder Eisenchlorid, so scheidet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff Schwefel als fast weisser Niederschlag aus. Der Niederschlag muss jedenfalls geprüft werden, ob er Schwefelarsen ist. Zink entwickelt aus arsenhaltiger Säure arsenhaltiges Wasserstoffgas. Für die Verwendung der Säure zu gerichtlich chemischen Untersuchungen, ist es durchaus unerlässlich, selbst die sogenannte reine Säure wiederholt mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, um sicher zu sein, dass jede nachweisbare Spur von Arsen entfernt werde. — Gelbe Färbung der Säure kann von Chlor herrühren oder von Eisenchlorid, oder von organischen Substanzen. Das Eisenchlorid wird in der Säure durch Rhodankalium erkannt (röthliche Färbung). Man verdünnt nicht zu wenig der Säure in einem Becherglase mit Wasser, stellt das Glas auf weisses Papier und gibt reichlich von einer Lösung des Rhondankaliums hinzu. Die Färbung zeigt sich dann bei der geringsten Menge von Eisenchlorid[2]. Eine Spur Eisenchlorid ist die häufigste Verunreinigung der sogenannten reinen Säure. Rührt die gelbliche Färbung der Säure nicht von Chlor oder Eisenchlorid her, so wird sie durch organische Stoffe veranlasst.

Die in den Handel kommende rohe Salzsäure wird jetzt ausschliesslich als Nebenproduct in den Sodafabriken gewonnen und steht

[1]) Methode von Bettendorf. Es scheidet sich bei Gegenwart von Arsen dieses metallisch aus:

$$3\,SnCl_2 + As_2O_3 + 6\,HCl = 3\,SnCl_4 + 3\,H_2O + As_2.$$

[2]) Gelbes Blutlaugensalz empfiehlt sich nicht zur Prüfung, da die Lösung desselben, wenn sie lange gestanden, auch mit eisenfreier Säure eine bläuliche Färbung gibt.

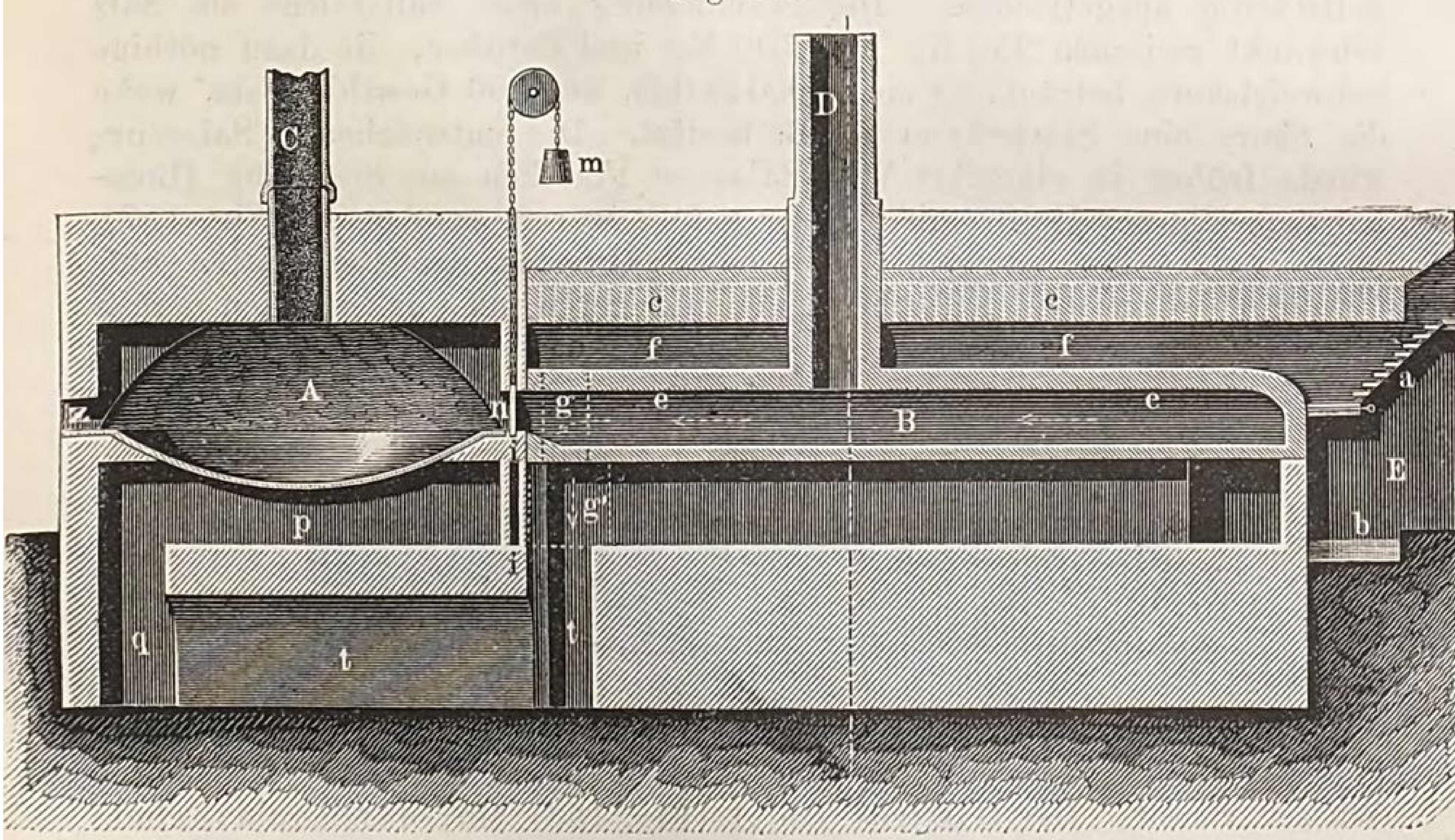
deshalb äusserst niedrig im Preise. Für die Bereitung der Soda, des kohlensauren Natriums, bedarf man nämlich des schwefelsauren Natriums, und dies erhält man eben in den Sodafabriken durch Zersetzung des Kochsalzes mittelst Schwefelsäure. In welchem ausgedehnten Maasse die Sodafabrikation stattfindet, ist daraus zu ersehen, dass in der Fabrik von Tennant in Glasgow in 24 Stunden über 67 000 Kg Kochsalz verarbeitet werden. Früher liess man das Chlorwasserstoffgas zum grössten Theil ungenützt entweichen, aber da es die Vegetation rings umher vernichtete, so wurden die Fabrikanten verpflichtet, dasselbe unschädlich zu machen. Die englischen Fabriken entliessen früher 16 bis 40 Proc. der producirten Salzsäure in die Luft, so dass über 1 Mill. Kg oder über 800 000 cbm Salzsäuregas wöchentlich in die Luft übergingen. Viele Fabriken suchten die ungeheuren Quantitäten der entweichenden Salzsäure durch Anlage sehr hoher Schornsteine, welche die Salzsäure gemengt mit den Verbrennungsgasen abführten, unschädlich zu machen. Sie gingen dabei von der Voraussetzung aus, dass die Salzsäure, wenn in höheren Luftschichten ausströmend, in diese diffundire und in unmerklicher Verdünnung fortgeführt werde. Ein Schornstein von 70 m war noch gewöhnlich. Die beiden berühmtesten Schornsteine Englands waren der der früheren Fabrik von Muspratt bei Newton von 128 m und der von Tennant in Glasgow von 133 m Höhe. Der Erfolg entsprach keineswegs der Voraussetzung, auch bei den höchsten Schornsteinen bildeten die sauren Dämpfe lange dichte Nebelschleier, die sich nach wie vor nur in grösserer Entfernung zu Boden senkten. Es wurde deshalb in England ein Gesetz, die sogenannte Alkaliacte, erlassen (28. Juli 1863), nach welchem nicht mehr als 5 Procent der producirten Salzsäure in die Luft entweichen dürfen. Dadurch sahen sich die Fabrikanten gezwungen, für eine ausreichende Condensation der Salzsäure zu sorgen. In England ist man jetzt in dieser Beziehung so weit gelangt, dass, während im ersten Jahre des Bestehens der Alkaliacte 1·28 Procent entwichen, der Verlust im zweiten Jahre 0·88 Procent, im dritten 0·73 Procent betrug und viele Fabriken, soweit sich dies controliren lässt, eine vollkommene Condensation erreichen. Auch in Deutschland und Frankreich wird jetzt ein sehr grosser Theil der Salzsäure condensirt, da einerseits der Consum der Säure gestiegen ist und man anderseits den Klagen der Umwohner zuvorkommen wollte, um nicht zu einem ähnlichen Gesetze wie in England Veranlassung zu geben. Es wird aber bei weitem nicht alle condensirte Salzsäure verwerthet. Dieselbe dient hauptsächlich zur Darstellung chemischer Präparate, zur Fabrikation von Chlorkalk (siehe bei Chlor), zur Wiederbelebung der Knochenkohle in der Zuckerfabrikation, Verwandlung der Knochen in Superphosphat, Darstellung von Gelatine und bei einigen metallurgischen Processen auf nassem Wege (namentlich des Kupfers).

Auf welche Weise die Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelsäure in den Sodafabriken bewerkstelligt und das Chlorwasserstoffgas in flüssige Salzsäure verwandelt wird, wird bei Soda ausführlich beschrieben werden. Nur um vorläufig eine Ansicht von der Sache zu geben, mag hier das Folgende darüber gesagt sein.

Man zersetzt das Kochsalz durch die Schwefelsäure in sogenannten Sulfatöfen (die Fabrikanten nennen nämlich das schwefelsaure Natrium Sulfat) in Pfannen, Schalen oder auf dem Herde. Alle Sulfatöfen, wie sie

auch construirt sein mögen, haben stets drei Glieder: den Raum zur vorläufigen Zersetzung, den Raum zur vollständigen Zersetzung und eine Vorrichtung zur Ableitung des Salzsäuregases und seiner Verdichtung in Wasser. Der erste Raum zur anfänglichen Erhitzung ist stets geschlossen und von aussen erhitzt, der zweite Raum, in welchem die Beschickung auf der blossen Sohle des Ofens liegt, ist entweder so eingerichtet, dass das Salz unmittelbar von der Flamme getroffen wird (Flammofen), oder er wird von aussen geheizt wie eine Muffel, so dass Feuerluft und Salzsäure getrennt bleiben (Muffelöfen). Früher wurden meistens Flammöfen angewandt, jetzt meistens Muffelöfen, da bei diesen eine viel bessere Condensation der Salzsäure erreicht werden kann. In den Flammöfen nimmt nämlich die entweichende Salzsäure ihr 60- bis 80faches Volum Feuergase auf und dadurch wird die Verdichtung derselben ungemein erschwert.

Fig. 156.



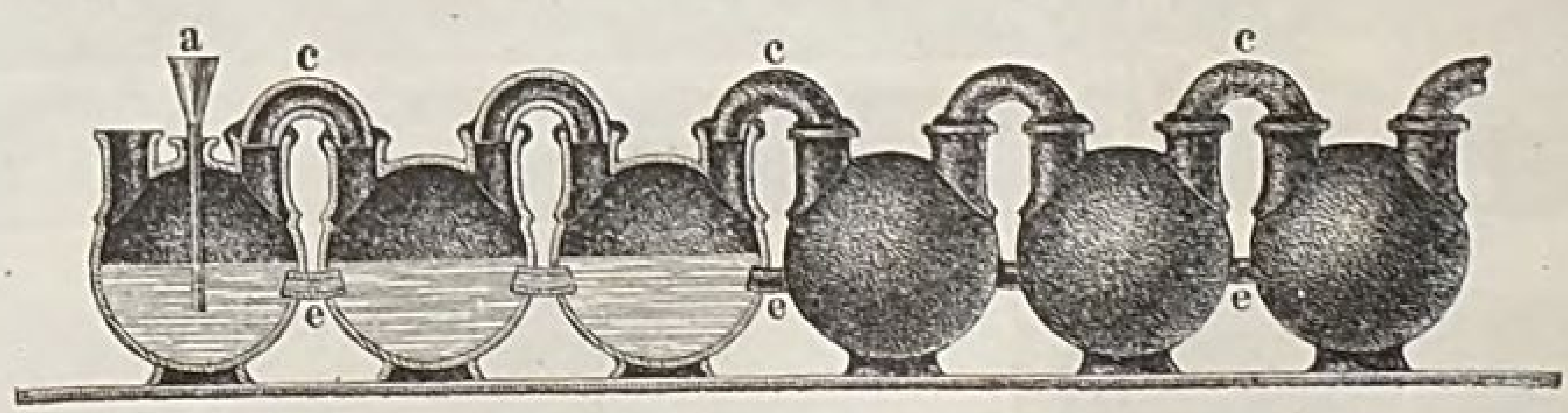
In Deutschland wird gewöhnlich ein Muffelofen, wie er in Fig. 156 abgebildet ist, angewandt.

Die mit feuerfesten Steinen überwölbte Schale (Pfanne) *A* ist der Raum, worin die Zersetzung eingeleitet wird, die Muffel *B* der Calcinirraum zum Fertigmachen der Beschickung. Die Schalen sind flache Gefässe aus Gusseisen in Form eines Kugelabschnittes, 3 bis 4 m im Durchmesser, $^1/_2$ m tief, bei 6 bis 9 cm Wandstärke und häufig in der Mitte doppelt so stark als am Rande. Muffel und Schale werden mit ein und derselben Feuerung betrieben und zwar so, dass das Feuer zuerst die Muffel trifft, die höhere Hitzegrade bedarf, und dann die Schale. Die Flamme geht daher zuerst durch den Zug *f*, zwischen der Decke *e* der Muffel und dem feuerfesten Gewölbe *c* des Ofens, fällt dann abwärts in den Raum unter der Sohle der Muffel, der aus vier gewölbten Zügen besteht und gelangt nun unter die Schale *A*, von wo der Fuchs *q* die Feuergase in den Kamin führt. Durch den Schieber *ii*, der bei *m* gezogen wird,

können die Feuergase auch direct, ohne den Boden der Schale zu erhitzen, durch den Zug *t* in den Kamin geleitet werden. Das zu verarbeitende Salz — man nennt die jeweils zur Verwendung kommende Menge eine Beschickung — wird durch die Thür *z* eingetragen und. die Schwefelsäure durch ein in der Decke eingesetztes Bleirohr zugelassen. Das lebhaft sich entwickelnde Salzsäuregas wird durch die Thonröhre *C* aus der Schale, durch den Canal *D* aus der Muffel getrennt zur Verdichtung abgeleitet.

Die Temperatur der Pfanne wird, wie schon gesagt, nicht hoch genug, um die Zersetzung des Kochsalzes vollständig zu machen; deshalb bringt man später die Salzmasse aus der Pfanne in die Muffel. Hierzu ist der Zugang *n* vorhanden, der mit dem am Gegengewicht *m* aufgehängten Schieber verschliessbar ist. Man nennt dieses Hinüberbringen die Ueberkrückung der Beschickung. In der Muffel wird dann das Salzsäuregas vollständig ausgetrieben. Die Beschickung eines Sulfatofens am Salz schwankt zwischen 250 Kg und 700 Kg und darüber, die dazu nöthige Schwefelsäure beträgt 90 bis 100 Gewthle. auf 100 Gewthle. Salz, wenn die Säure eine Stärke von 60° B. besitzt. Die entweichende Salzsäure wurde früher in eine Art Woulff'scher Flaschen aus Steinzeug (Bombonnes), die zur Hälfte mit Wasser gefüllt waren, condensirt (Fig. 157); jetzt wendet man meistens dazu aus getheerten Sandsteinplatten aufgeführte Thürme an. Dieselben sind im Inneren mit Coaksstücken gefüllt

Fig. 157.



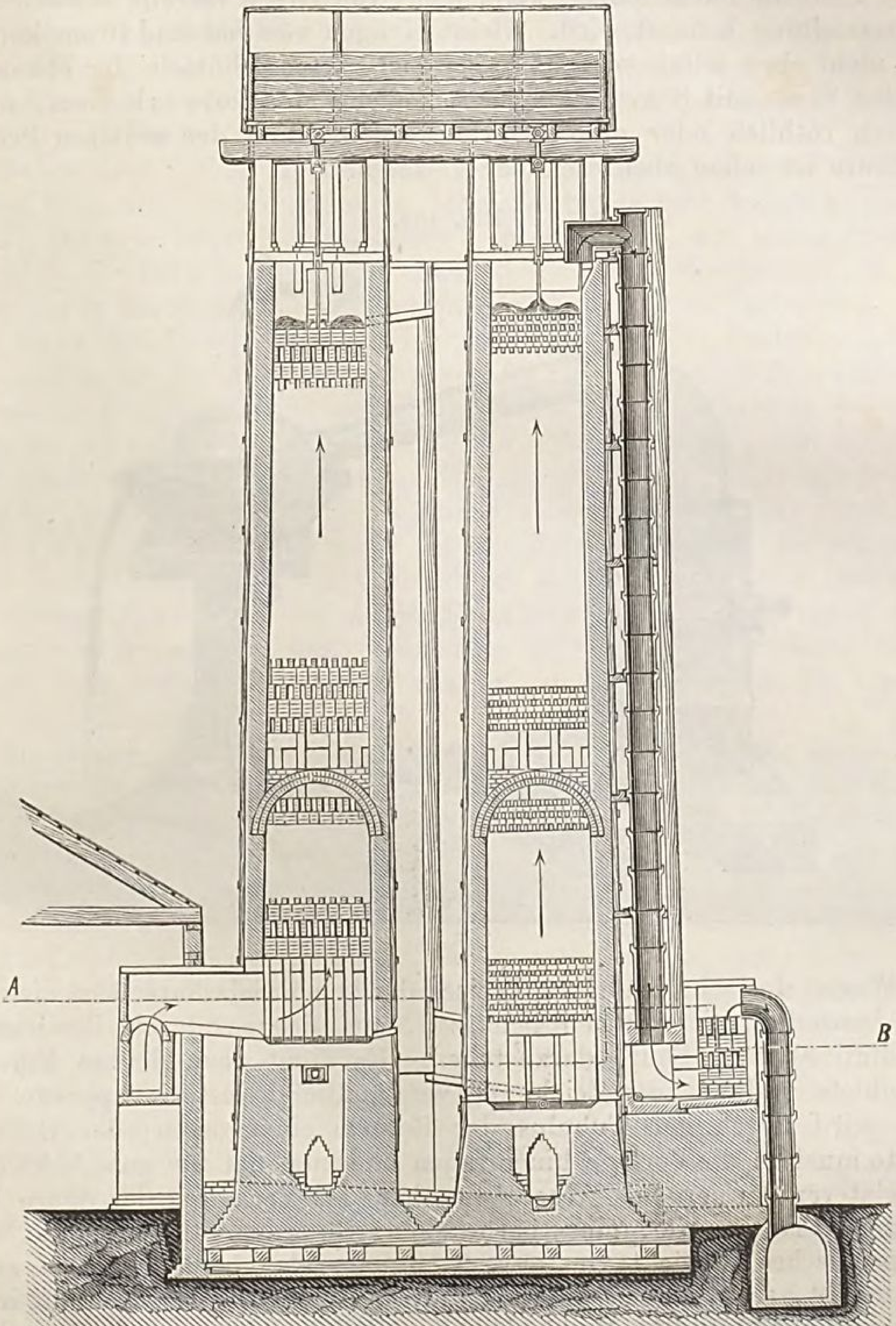
oder mit mehreren durchbrochenen Gewölben von Ziegelsteinen versehen, über welche aus einem auf dem Thurme befindlichen Wasserbehälter Wasser rieselt. Das Gas tritt bei *A* (Fig. 158) ein, das herabrieselnde fein vertheilte Wasser sättigt sich mit dem Gase und fliesst unten als concentrirte Salzsäure ab. Das nicht absorbirte Gas nimmt seinen Weg durch die zwischen den Thürmen befindliche Röhre und gelangt dann in das untere Ende des zweiten Thurms, steigt in demselben auf und wird dann durch den Seitencanal in einen hohen Schornstein abgeführt, welcher den Zug durch den ganzen Apparat unterhält. Das letztere ist jedoch nur bei Flammöfen nöthig, bei Muffelöfen erhalten die Thürme nur einen Aufsatz von einigen Fuss Thonröhren auf die Decke. Meistens wird das Salzsäuregas vor dem Eintritt in den Thurm durch Kästen, die Wasser enthalten, gewaschen.

Ehe man den fraglichen Sodaprocess kannte, für welchen jetzt so grosse Mengen von Sulfat dargestellt werden, und bei welchen so grosse Mengen von Salzsäure als Nebenproduct resultiren, bereitete man die Salzsäure in Apparaten gleich denen, wie sie zur Darstellung von Salpetersäure dienen. Sie werden bei der Salpetersäure abgebildet und beschrieben werden. Das Kochsalz wurde in Cylinder eingetragen, die Schwefelsäure

durch ein Bleirohr eingegossen und das entweichende Gas in Bombonnes condensirt. Man wandte auf 2 Mol. Kochsalz 1 Mol. Säure an.

Die rohe Salzsäure kommt bei uns in den grossen gläsernen Ballons in den Handel, welche zum Versenden der englischen Schwefelsäure dienen.

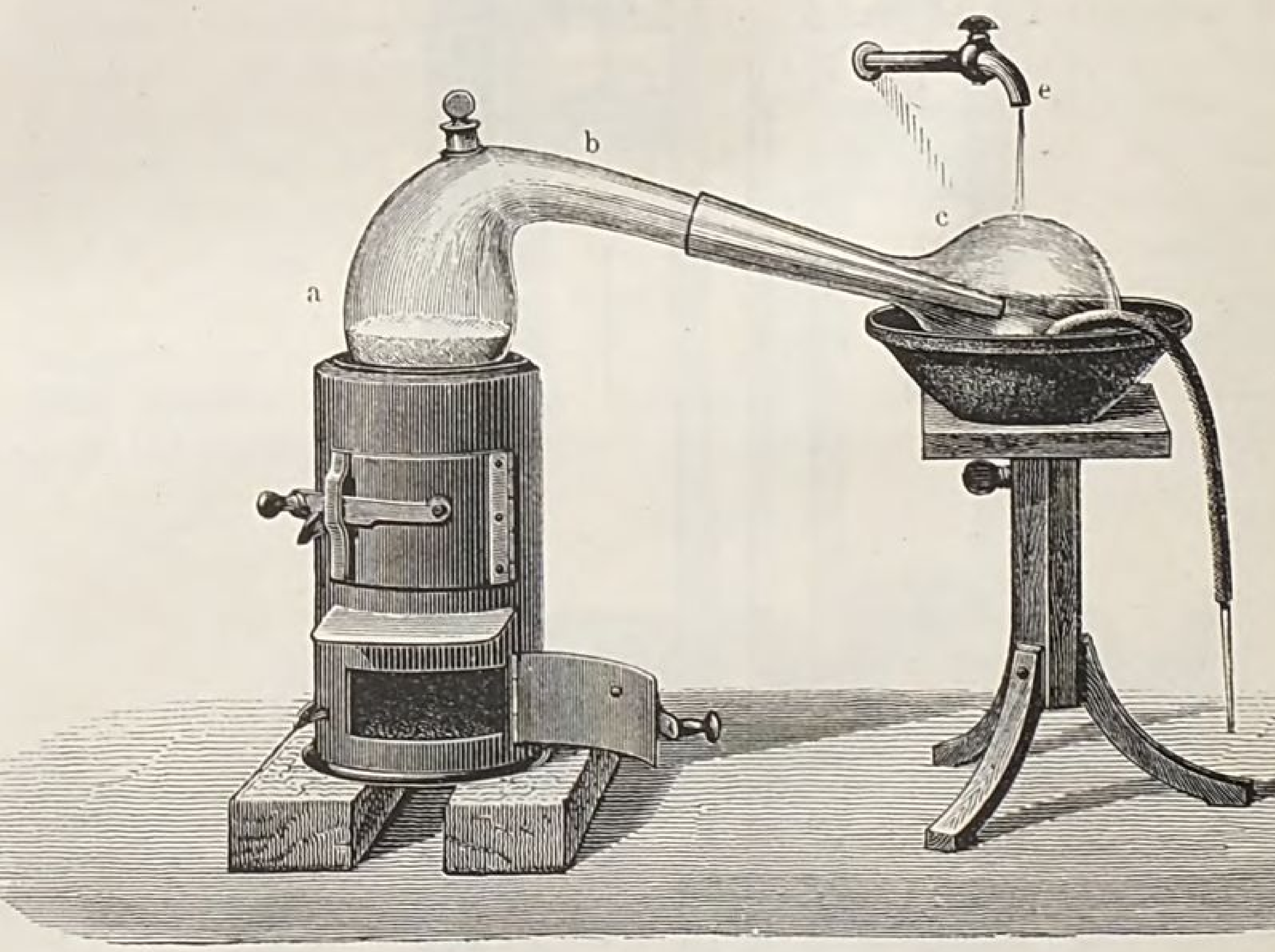
Fig. 158.



Ungleich bequemer sind jedoch Fässer, die innen mit Guttapercha ausgekleidet sind, wie sie namentlich in England angewandt werden. Die Säure hat meistens das specifische Gewicht 1·16 bis 1·17 (20 bis 21° B.), was einem Gehalte von 32 bis 34 Procent entspricht; sie raucht deshalb

stark an der Luft. Früher war sie gewöhnlich sehr unrein, stark gelb gefärbt von Eisenchlorid, auch wohl von Chlor, enthielt namhafte Mengen von Schwefelsäure und, wenn Chlor nicht darin vorkam, auch wohl von schwefliger Säure. Jetzt ist die rohe Säure des Handels oft recht rein, bisweilen frei oder fast frei von Schwefelsäure und von Eisenchlorid. Arsen kann nie darin fehlen, wenn nicht von Arsen befreite Schwefelsäure zur Darstellung benutzt wird. Kleine Mengen von Jod und Brom kommen auch nicht eben selten vor; sie lassen sich durch Schütteln der etwas verdünnten Säure mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform erkennen, welche dadurch röthlich oder gelb gefärbt werden. Von der weiteren Prüfung der Säure ist schon oben die Rede gewesen.

Fig. 159.



Wegen des sehr niedrigen Preises der rohen Salzsäure lässt sich dieselbe bisweilen mit Vortheil benutzen, um daraus durch Rectification (Destillation) reine Säure darzustellen. Es dient dazu der in Fig. 159 abgebildete und aus der Zeichnung verständliche Destillir-Apparat. Die Säure wird durch den Tubulus der Retorte eingegossen; der Hals der Retorte muss in die Vorlage hineinragen und man hat für gute Abkühlung der letzteren zu sorgen. Was oben über das Verhalten der Säure beim Erhitzen gesagt wurde, muss berücksichtigt werden. Da die rohe Säure ein specifisches Gewicht von etwa 1·16 hat, also beim Erhitzen zuerst Gas ausgibt, so muss man für den Fall, dass man sie unverdünnt in die Retorte bringt, ungefähr $^1/_4$ bis $^1/_6$ vom Gewichte der angewandten Säure Wasser in die Vorlage geben, um das Gas zu absorbiren. Die Absorption wird, ausser durch gute Abkühlung, dadurch befördert, dass man die Vorlage öfters dreht, um die Wand derselben mit Flüssigkeit zu benetzen. Verdünnt man die Säure vor der Rectification bis zu dem specifischen Gewichte, bei welchem sie Gas und Wasserdampf in solchem Verhältnisse

ausgibt, dass daraus durch Abkühlung concentrirte flüssige Säure entsteht, also etwa zum specif. Gewichte 1·15 bis 1·145, so braucht Wasser nicht vorgeschlagen zu werden. Was dann zuerst übergeht, ist die stärkste Säure, welche bei der Temperatur der Vorlage bestehen kann, ist Säure von 1·19 specif. Gewicht. Allmälig wird die übergehende Säure schwächer, bis die Säure in der Retorte auf das specif. Gewicht 1·1 gekommen ist, bei welchem sie unverändert destillirt. Da für die meisten Zwecke eine Säure von 1·12 bis 1·13 specif. Gewicht hinreichend stark ist, so kann man begreiflich auch die rohe Säure bis zu diesem specifischen Gewichte verdünnen (Otto).

Neben dem Verhalten der Säure beim Erhitzen müssen für die Rectification auch die Verunreinigungen der rohen Säure berücksichtigt werden. Enthält die rohe Säure Schwefelsäure, so ist es gut, ein wenig Kochsalz mit ihr in die Retorte zu geben. Enthält die Säure Eisenchlorid, so geht davon gegen das Ende der Destillation mit über, weil es flüchtig ist. Man muss dann die Destillation unterbrechen, sobald das Destillat gelblich wird, und es ist deshalb rathsam, schon früher die Vorlage zu wechseln [1]. Kommen Chlor (resp. Brom und Jod) oder schweflige Säure in der rohen Säure vor, so entweichen diese bei der Destillation zuerst; man muss also die Vorlage wechseln. Damonte gibt an, dass man beide durch einen Strom Kohlensäuregas entfernen könne; Bolley fand dies aber nicht. Ein geübter und vorsichtiger Arbeiter ist übrigens im Stande, die schweflige Säure durch Chlorwasser, das Chlor durch schweflige Säure zu beseitigen. Aus arsenhaltiger Säure ist durch Rectification auch dann nicht völlig arsenfreie Säure zu erhalten, wenn man ihr so viel Chlorwasser zugibt, dass sie eben anfängt danach zu riechen, dass also in ihr die arsenige Säure in Arsensäure umgewandelt ist.

Es gibt noch einen anderen Weg, die rohe Salzsäure zur Darstellung der reinen Säure zu benutzen. Erhitzt man die rohe Säure in dem Kolben des Apparats, welcher zur Bereitung der reinen Säure aus Kochsalz und Schwefelsäure dient (S. 325 u. 326), so entlässt sie etwa ein Drittheil ihres Gehalts an Säure gasförmig und das Gas gelangt, nachdem es durch die Waschflasche gegangen, in die Absorptionsflasche. Die rückständige Säure ist unreine verdünnte Säure, für manche Zwecke anwendbar. Gibt man zu der Säure in dem Entwickelungskolben Chlorcalcium in genügender Menge (10 Säure, 6 Chlorcalcium), so kann aus ihr fast alles Gas ausgetrieben werden. Der Rückstand, eingedampft, liefert begreiflich das Chlorcalcium wieder geeignet für den Zweck. Ein recht empfehlenswerthes Verfahren. Es versteht sich von selbst, dass das Chlorcalcium möglichst eisenfrei sein muss und so ist es durch Digestion seiner Lösung mit ein wenig Kalkhydrat leicht zu erhalten.

P. W. Hofmann [2]) wendet statt Chlorcalcium concentrirte Schwefelsäure an. Die Methode ist hauptsächlich für die Grossindustrie berechnet. Er verfährt folgendermaassen: Ein Gefäss mit doppelt durchbohrtem

[1]) Otto bemerkt hierzu: Ich habe vielfach versuchen lassen, das Eisen zurückzuhalten. Am günstigsten hat noch ein Zusatz von Phosphorsäure gewirkt, der aber zu kostspielig ist. Vielleicht wäre ein Zusatz von weissgebrannten Knochen anwendbar. Zinnchlorür, Zink, um das Chlorid in das nicht flüchtige Chlorür zu verwandeln, nützen nicht, die Säure wird bei der Destillation wieder gelb.

[2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 272.

Stopfen wird zum dritten Theile mit Salzsäure gefüllt und durch einen verschliessbaren Trichter Schwefelsäure von 1·848 specif. Gewicht eingeführt. Das sich sofort sehr regelmässig entwickelnde Chlorwasserstoffgas wird in einer Woulff'schen Flasche gewaschen und in einer Vorlage durch destillirtes Wasser absorbirt. Die Entwickelung der Salzsäure hört erst auf, wenn die Schwefelsäure das specifische Gewicht 1·566 besitzt, in welchem Falle sie nur noch 0·32 Proc. Salzsäure enthält. Die auf diese Art verdünnte Schwefelsäure wird entweder zur Fabrikation von schwefelsaurem Natrium direct verwendet oder wieder concentrirt. Nach Fresenius[1]) ist die so gereinigte Salzsäure nicht ganz arsenfrei.

Zur Darstellung einer arsenfreien Salzsäure aus roher Salzsäure hat Duflos eine sehr brauchbare Methode angegeben. Man verdünnt danach zuerst auf ein specifisches Gewicht von 1·13, versetzt mit etwas gepulvertem Mangansuperoxyd um etwa vorhandene schweflige Säure zu entfernen, und digerirt mit breiten blanken Kupferstreifen bei 30°. Es schlägt sich dann alles Arsen metallisch auf das Kupfer nieder, das sich dadurch mit einer grauen Schicht bedeckt. Nach einigen Tagen werden die Kupferstreifen herausgenommen, mit Sand abgescheuert und noch einmal ½ bis 1 Tag in die Säure gestellt. Auch etwa vorhandenes Thallium wird so entfernt. Zuletzt unterwirft man die von den Kupferstreifen abgegossene Säure der Destillation. Zweckmässig bringt man dabei noch einige blanke Kupferschnitzel in die Retorte.

Bettendorf[2]) reducirt die arsenige Säure durch Zinnchlorür zu metallischem (1·5 bis 4 Proc. Zinn enthaltenden) Arsen (vergl. S. 329). Man verfährt folgendermaassen[3]): die rohe Säure von 1·16 specif. Gew., welche von Eisen frei sein muss, wird um etwaige schweflige Säure zu oxydiren, mit etwas Chlorwasser oder einer wässerigen Auflösung von Chlorkalk versetzt, bis Jodkaliumkleister gebläut wird, alsdann auf 10 bis 12 Kg der Säure 50 g käufliches Zinnsalz hinzugefügt, umgeschüttelt und, wenn es angeht, die Flasche mit der Säure an einen 35 bis 30° warmen Ort gestellt. Bei dieser Temperatur geht die Abscheidung in etwa 24 Stunden vor sich, während bei gewöhnlicher Temperatur zu derselben drei bis vier Tage erforderlich sind. Die Säure wird dann klar abgegossen und destillirt.

Nach H. Hager[4]) ist es hierbei nöthig, für sehr exacte Filtration durch Asbest Sorge zu tragen, da, sobald auch nur eine Spur Arsen in die Retorte kommt, auch das Destillat Arsen enthält, selbst wenn die rohe Säure einen Ueberschuss von Zinnchlorür enthielt. Ueberdies geht bei der Destillation sehr leicht gebildetes Zinnchlorid ($Sn Cl_4$) mit über, so dass die Säure zinnhaltig wird. Th. Dietz[5]) befreit die rohe Salzsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Arsen, nachdem er sie vorher bis zum specif. Gew. 1·14 verdünnt hat. Engel[6]) wendet zur Abscheidung des Arsens unterphosphorigsaures Kalium an. Dadurch wird die arsenige Säure zu metallischem Arsen reducirt:

$$3 Na H_2 PO_2 + 2 As_2 O_3 = 3 Na H_2 PO_4 + 2 As_2.$$

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1870, 64. — [2]) Dingl. pol. J. **194**, 252. — [3]) Zettnow, Dingl. pol. J. **205**, 247. — [4]) Pharm. Centr. **13**, 52. — [5]) N. Jahrb. Pharm. **37**, 203. — [6]) Compt. rend. **76**, 1139.

Man bringt zu je 1 l Säure 4 bis 5 g unterphosphorigsaures Kalium in wenig Wasser gelöst, lässt 24 Stunden zum Absetzen des reducirten Arsens stehen und destillirt die klar abgegossene Säure. Der an unterphosphorigsaurem Kalium noch sehr reiche Rückstand kann zur Reinigung einer neuen Portion Säure dienen.

Nach einer älteren Methode von Houzeau [1]) setzt man zu der Salzsäure auf 1 l etwa 0·1 g gepulvertes Kaliumchromat, um durch das frei werdende Chlor alle arsenige Säure zu Arsensäure zu oxydiren. Bei der Destillation lässt man dann noch eine zehnfach so starke Lösung von Kaliumchromat in Salzsäure nachfliessen, damit die gebildete Arsensäure nicht zu arseniger Säure reducirt wird. Die sich entwickelnde Chlorwasserstoffsäure wird durch Kupferdrehspähne von Chlor befreit und dann in Wasser geleitet.

In der Grossindustrie wird die reine Salzsäure meistens in kleineren Fabriken dargestellt, welche ihre Schwefelsäure aus Schwefel gewinnen oder die mit arsenfreien Kiesen (wie z. B. in Saarau in Schlesien) arbeiten können.

Die reine Salzsäure wird ausser zur Darstellung chemischer Präparate hauptsächlich in den Rübenzuckerfabriken gebraucht, um der als Reinigungsmittel benutzten Knochenkohle den Kalk zu entziehen, welchen die Kohle aus den kalkhaltigen Zuckersäften aufgenommen hat. Sie muss dazu auch völlig frei von Schwefelsäure sein, weil die Kohle sonst gypshaltig wird und in Folge davon beim Glühen Schwefelcalcium in dieselbe kommt, was äusserst unangenehm.

Die Chlorwasserstoffsäure ist eine einbasische Säure, ihre Salze, die Chloride, haben also die Zusammensetzung $MeCl$, wenn Me ein einwerthiges Metall bedeutet.

Bringt man Chlorwasserstoffsäure und eine andere Säure mit einer Base zusammen, so theilt sich die Base zwischen den beiden Säuren im Verhältniss der Anzahl der vorhandenen Aequivalente und der Avidität der Säuren [2]). Unter Avidität versteht man die Stärke, mit welcher die Säuren nach Neutralisation streben, man bestimmt sie, indem man das Theilungsverhältniss eines Aequivalentes [3]) einer Base zwischen je einem Aequivalent zweier Säuren untersucht. Bringt man z. B. ein Aequivalent Natriumhydrat mit einem Aequivalent Chlorwasserstoffsäure und einem Aequivalent Schwefelsäure (in verdünnter wässriger Lösung) zusammen, so verbinden sich $^2/_3$ Aequivalente des Natriumhydrats mit der Chlorwasserstoffsäure, $^1/_3$ mit der Schwefelsäure. Die Chlorwasserstoffsäure hat also eine doppelt so grosse Neigung, sich zu neutralisiren, wie die Schwefelsäure, sie hat eine doppelt so grosse Avidität wie die letztere. Man pflegt die Avidität der Chlorwasserstoffsäure = 1 zu setzen und darauf diejenige der übrigen Säuren zu beziehen. Die Avidität der Schwefelsäure

[1]) Compt. rend. 59, 1025.

[2]) Das früher für diese Vertheilung von Berthollet aufgestellte Gesetz, wonach dieselbe von der Affinität und der Masse der Säuren abhängig ist, hat sich nicht bestätigt.

[3]) Unter einem Aequivalent einer Säure versteht man bekanntlich immer diejenige Menge, welche ein Mol. $NaOH$ zu neutralisiren vermag. Danach ist ein Aequivalent Salzsäure = HCl ($HCl + NaOH = NaCl + H_2O$), 1 Aeq. Schwefelsäure = $\frac{H_2SO_4}{2}$ ($2\,NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,H_2O$).

wäre also z. B. = 0·5. Die Grösse der Avidität ist von J. Thomsen[1]) durch die Wärmemenge, welche bei der Neutralisation einer Base durch die Säuren (z. B. von Natriumhydrat durch Salzsäure und durch Schwefelsäure) und bei der Einwirkung der freien Säure auf das Salz einer anderen Säure (z. B. von Schwefelsäure auf Chlornatrium und von Salzsäure auf schwefelsaures Natrium, immer in verdünnter wässriger Lösung), sowie bei der Einwirkung einer Säure auf das Salz derselben Säure (z. B. Schwefelsäure auf schwefelsaures Natrium) entwickelt wird, festgestellt. — Wirkt eine beliebige Menge einer Säure auf eine beliebige Menge eines Salzes ein, so erfolgt die Vertheilung, wie schon gesagt, im Verhältniss der Anzahl der Aequivalente und der Avidität. Für diesen Fall hat C. M. Guldberg[2]) eine Formel aufgestellt, welche sehr gut den von Thomsen gefundenen Zahlen entspricht. Bezeichnen A und B zwei Körper, welche durch doppelte Zersetzung die Körper C und D geben und sind alle Körper in einer Anzahl Aequivalenten zugegen, die durch $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ bezeichnet wird, so entsteht durch die Reaction dieser vier Körper eine Mischung von der Zusammensetzung:

$$(\alpha - n)\,A + (\beta - n)\,B + (\gamma + n)\,C + (\delta + n)\,D.$$

A kann hierbei z. B. schwefelsaures Natrium, B Salpetersäure bezeichnen, C ist dann Schwefelsäure, D salpetersaures Natrium. Bezeichnet man nun die Energie der Einwirkung von Salpetersäure auf schwefelsaures Natrium mit R, die Energie des umgekehrten Processes (Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlornatrium) mit $\frac{1}{R_1}$, so ist nach der Guldberg'schen Theorie:

$$R\,(\alpha - x)\,(\beta - x) = \frac{1}{R_1}\,(\gamma + x)\,(\delta + x).$$

Bezeichnet man mit n^2 das Product RR_1, so ergibt sich daraus:

$$x = \frac{n^2(\alpha+\beta)+\gamma+\delta-\sqrt{[n^2(\alpha+\beta)+\gamma+\delta]^2-4(n^2-1)(n^2\alpha\beta-\gamma\delta)}}{2\,(n^2-1)}.$$

Für unseren Fall lässt sich n^2 leicht berechnen. Lassen wir 1 Aeq. schwefelsaures Natrium und 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure auf einander wirken, so wird

$$\alpha = \beta = 1$$
$$\gamma = \delta = 0$$

und also

$$x = \frac{n}{n+1}.$$

Da nun aber in diesem Falle $x = \frac{2}{3}$, so ist $\frac{n}{n+1} = \frac{2}{3}$, also $n = 2$. Danach ist der allgemeine Werth von x:

$$x = \frac{1}{6}\,[4\,(\alpha+\beta)+\gamma+\delta-\sqrt{[4\,(\alpha+\beta)+\gamma+\delta]^2-12\,(4\,\alpha\beta-\gamma\delta)}.$$

[1]) Pogg. Ann. **138**, 65. — [2]) Etudes sur les affinités chimique par C. M. Guldberg et P. Waage, Christiana 1867, u. Pogg. Ann. **138**, 94.

Bei der Neutralisation der Salzsäure durch Kalium- oder Natriumhydrat werden pro Molecül HCl 13740 Wärmeeinheiten entwickelt (Thomsen)[1].

Der chemische Charakter der Chloride, sowie die Eintheilung und Benennung derselben ist schon S. 264 u. ff. ausführlich besprochen worden. Die meisten Metallchloride sind in Wasser löslich, unlöslich sind nur Chlorsilber, $AgCl$, Quecksilberchlorür (Calomel), Hg_2Cl_2, Kupferchlorür, Cu_2Cl_2, Goldchlorür, $AuCl$, Platinchlorür, $PtCl_2$; schwerlöslich Chlorblei, $PbCl_2$, und Thalliumchlorür, $ThCl$. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Chloride theils flüssig und dann sehr flüchtig (Zinn, Arsen, Phosphor), theils fest, aber leicht schmelzbar (Antimon, Wismuth) und fast alle in der Glühhitze flüchtig. Einige Chlormetalle zerfallen, wenn sie bei Luftabschluss geglüht werden, in Metall und Chlorgas, wie Gold und Platin, andere verlieren so nur einen Theil ihres Chlors, wie Kupferchlorid, $CuCl_2$, das in Kupferchlorür, Cu_2Cl_2, übergeht.

Viele Chlormetalle zeigen Neigung, sich mit einander zu Doppelsalzen zu vereinigen. Wir haben z. B.:

$SnCl_2, 2KCl + H_2O$	$HgCl_2, KCl + H_2O$
$SnCl_2, 2NH_4Cl + H_2O$	$HgCl_2, 2KCl + H_2O$
	$2HgCl_2, KCl + 2H_2O$
$SnCl_4, 2KCl$	$PtCl_4, 2KCl$
$SnCl_4, 2NH_4Cl$	$PtCl_4, 2NH_4Cl$

v. Bonsdorff nahm früher an, dass in diesen Verbindungen der eine Bestandtheil den Charakter einer Säure (z. B. $SnCl_2$), der andere (KCl) den Charakter einer Base besitze und bezeichnete sie als Chlorosalze. Jetzt nimmt man meistens an, dass in denselben das eine Metall (z. B. Sn, Pt) eine höhere Valenz besitzt, oder betrachtet sie als moleculare Additionen.

Auch einige Metalloidchloride vermögen sich mit Chlormetallen zu sehr beständigen Verbindungen zu vereinigen. Zinntetrachlorid vereinigt sich z. B. mit Phosphorpentachlorid zu der unzersetzt sublimirbaren Verbindung $SnCl_4, PCl_5$ und mit Schwefeltetrachlorid zu der schön krystallisirenden Verbindung $SnCl_4, 2SCl_4$.

Die Chloride der Metalloide zersetzen sich, wie schon S. 266 angegeben, mit Wasser. Häufig wird dabei durch wenig Wasser erst ein Theil des Chlors weggenommen und durch Sauerstoff ersetzt und erst durch mehr Wasser der Rest des Chlors gegen Sauerstoff oder Hydroxyl ausgetauscht. Es entstehen so zuerst Oxychloride und dann Säuren; aus Phosphorchlorid PCl_5 entsteht z. B. zuerst Phosphoroxychlorid $POCl_3$ und dann Phosphorsäure $PO(OH)_3$:

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl$$
$$POCl_3 + 3H_2O = PO(OH)_3 + 3HCl$$

[1]) Pogg. Ann. **138**, 201; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533.

Chlor und Sauerstoff.

Chlorgas und Sauerstoff vereinigen sich nicht direct mit einander, aber auf indirectem Wege ist eine Reihe ausgezeichneter Verbindungen dieser Elemente erhalten worden, welche sich fast alle mit den Elementen des Wassers zu Säuren vereinigen. Es sind bis jetzt dargestellt:

Säureanhydride oder Oxyde		Säuren	
Chlormonoxyd	Cl_2O	Unterchlorige Säure . .	$Cl.OH$
Chlortrioxyd	Cl_2O_3	Chlorige Säure	$ClO.OH$
Chlorperoxyd (Unterchlors.)	ClO_2	— — — —	
—	(Cl_2O_5)	Chlorsäure	$ClO_2.OH$
—	(Cl_2O_7)	Ueberchlorsäure	$ClO_3.OH$

Zur Vereinigung von Chlor und Sauerstoff ist die Gegenwart eines basischen Oxyds nöthig. So entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd das Chlormonoxyd:

$$HgO + 2Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O$$

oder bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser unterchlorige Säure:

$$2HgO + 2Cl_2 + H_2O = Hg_2OCl_2 + 2ClOH.$$

Ist das Oxyd eine starke Base, so verbindet sich diese mit der unterchlorigen Säure zu einem Hypochlorit. So entsteht beim Einleiten von Chlor in eine kalte verdünnte Lösung eines Alkalis z. B. Kali, Kaliumhypochlorit, neben Chlorkalium:

$$2KOH + Cl_2 = KCl + KOCl + H_2O.$$

Die Hypochlorite gehen beim Erhitzen leicht in Chlorate über. Leitet man daher in eine concentrirte warme Lösung eines Alkalis Chlor, so entsteht ein Chlorat:

$$6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O.$$

Aus den Chloraten lässt sich dann einerseits die Ueberchlorsäure, andererseits die chlorige Säure und Unterchlorsäure darstellen.

Die erste überhaupt dargestellte Chlorsauerstoffverbindung war die Chlorsäure resp. deren Kaliumsalz. Dasselbe wurde 1786 von Berthollet bei dessen Untersuchung der Einwirkung des Chlors auf alkalische Substanzen entdeckt und lange Zeit als oxydirt salzsaures Kali bezeichnet. Die freie Chlorsäure stellte zuerst Gay-Lussac im Jahre 1814 dar. Die

unterchlorigsauren Salze wurden ebenfalls von Berthollet (1788) entdeckt, die Zusammensetzung derselben aber zuerst von Balard 1834 festgestellt. Die Unterchlorsäure ist zuerst von Chenevix beobachtet (1802) und von Graf Friedrich von Stadion und H. Davy 1815 näher untersucht. Davy erkannte zuerst die richtige Zusammensetzung derselben. Stadion fand, dass bei der Bildung der Unterchlorsäure aus chlorsaurem Kalium und Schwefelsäure das Salz einer eigenthümlichen Säure im Rückstande bleibt, und entdeckte so die Ueberchlorsäure, deren Zusammensetzung er auch richtig ermittelt. Trotz dieser verschiedenen Untersuchungen war die Oxydationsreihe des Chlors bis zum Jahre 1843 sehr unvollständig gekannt; durch Millon wurde sie in den genannten Jahren vervollständigt. Nur unterchlorige Säure, Chlorsäure und Ueberchlorsäure konnten vorher als Verbindungen von Chlor und Sauerstoff aufgeführt werden, deren Existenz und Zusammensetzung mit Sicherheit bekannt war. Bei der Unterchlorsäure oder dem Chloroxyd, wie sie von ihrem Entdecker genannt wurde, war es zweifelhaft, ob ihr die Formel Cl_2O_3 oder Cl_2O_4 zukomme. Stadion hielt die erstere, Davy die letztere Formel für die richtige. Millon zeigte, dass sowohl eine Säure Cl_2O_3, die chlorige Säure, als auch eine Säure Cl_2O_4, Unterchlorsäure, existire und beschrieb ausserdem noch zwei Verbindungen: Cl_6O_{13} und Cl_6O_{17}, welche er Chlorochlorsäure und Chlorüberchlorsäure nannte. Man betrachtete die erste als eine Verbindung von Chlorsäureanhydrid und Chlorigsäureanhydrid ($Cl_6O_{13} = Cl_2O_3, 2\,Cl_2O_5$), die zweite als eine Verbindung von Ueberchlorsäureanhydrid und Chlorigsäureanhydrid ($Cl_6O_{17} = Cl_2O_3, 2\,Cl_2O_7$). In der neuesten Zeit hat L. Pebal[1]) nachgewiesen, dass die Chlorochlorsäure nicht existirt und dass die gasförmige Unterchlorsäure die Moleculargrösse ClO_2 besitzt. Auch die früher als Euchlorin beschriebene (Cruikshank, Chenevix 1802, H. Davy 1811) und als Chloroxydul oder erstes Oxyd des Chlors bezeichnete Verbindung, ergab sich nach Pebal's Untersuchungen als ein Gemenge und zwar als ein solches von freiem Chlor und Unterchlorsäure.

Alle Sauerstoffchlorverbindungen sind leicht zersetzbare, viele explosive Verbindungen. Am beständigsten ist die Verbindung, welche am meisten Sauerstoff enthält, die Ueberchlorsäure. Die Bildungswärme der Chloroxyde ist, soweit sie untersucht, immer negativ, d. h. es wird bei der Bildung derselben nicht Wärme frei, sondern gebunden. Die Bildungswärme des Chlormonoxyds ist z. B. — 18 040 und die des hypothetischen Chlorsäureanhydrids würde jedenfalls weit unter — 20 480 Wärmeeinheiten betragen, da diese Zahl die Bildungswärme des Anhydrids in wässriger Lösung angibt, also von derselben noch die (jedenfalls positive) Wärmemenge abgezogen werden muss, die bei der Bildung des Hydrats aus Anhydrid und Wasser frei wird. Die Bildungswärme des Kaliumchlorats aus Chlorkalium und Sauerstoff ist — 9760, die der Chlorsäure aus wässriger Salzsäure und Sauerstoff — 18 380[2]).

Berthelot[3]) hat ferner die Wärmemengen bestimmt, welche bei der Bildung von unterchlorigsaurem Salz, chlorsaurem Salz und von freiem Sauerstoff aus Chlor und Kalihydrat entwickelt werden Er fand:

[1]) Ann. Chem. **177**, 1. — [2]) Thomsen, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1533. — [3]) Compt. rend. **84**, 734.

$$3\,Cl_2 + 3\,K_2O\,^{1)} = \begin{cases} 3\,KClO + 3\,KCl = 76200 \text{ Wärmeeinheiten.} \\ KClO_3 + 5\,KCl = 94200 \quad \text{"} \\ O_3 + 6\,KCl = 111000 \quad \text{"} \end{cases}$$

Die Wärmeentwickelung und Stabilität nimmt also von der Bildung des Hypochlorites zu der des Chlorates und zur Entwickelung des Sauerstoffs in freiem Zustande zu.

Die Constitution dieser Verbindungen ist schon S. 266 besprochen worden: einige Chemiker nehmen das Chlor einwerthig und eine kettenförmige Bindung der Sauerstoffatome an, andere 1-, 3-, 5- und 7-werthig und lassen den Sauerstoff immer an Chlor gebunden sein [2]). Die Existenz mehrerer Ueberchlorsäurehydrate (siehe bei Ueberchlorsäure) spricht sehr für die letztere Ansicht.

Unterchlorige Säure.

Literatur: Berthollet, Stat. chim. **2**, 183; Gehl. J. **1**, 631. — Wagemann, Gilb. Ann. **35**, 115. — Geiger, Repert. Pharm. **15**, 40; Mag. Pharm. **8**, 79. — Robiquet, J. Pharm. **10**, 93. — Grouvelle, Ann. chim. phys. **17**, 37; Schw. J. **33**, 428. — Berzelius, Pogg. Ann. **12**, 529. — Liebig, Pogg. Ann. **15**, 541. — Soubeiran, Ann. chim. phys. **48**, 113. — Balard, Ann. chim. phys. **57**, 225. — Martens, Ann. chim. phys. **61**, 193; J. pr. Chem. **8**, 264. — Gay-Lussac, Compt. rend. **14**, 927; Ann. Chem. Pharm. **43**, 153. — Dettmer, Ann. Chem. Pharm. **38**, 31. — Pelouze, Ann. chim. phys. (3) **7**, 176. — Williamson, Ann. Chem. Pharm. **54**, 133. — Kolb, Ann. chim. phys. (4) **12**, 266.

Es ist sowohl die unterchlorige Säure selbst als auch ihr Anhydrid bekannt. Wir betrachten zuerst das

Chlormonoxyd (Unterchlorigsäureanhydrid). Formel: $Cl_2O = Cl.O.Cl$, Moleculargewicht = 87 (nach Stas 86·70), specif. Gewicht = 3·00293 (Luft = 1), Volumgewicht = 43·35 (H = 1). In 100: Cl = 81·59, O = 18·41.

Das Chlormonoxyd wurde im Jahre 1824 von Balard entdeckt. Es bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein röthlich gelbes Gas von durchdringendem, an Chlor und Jod erinnerndem Geruche. Es wird unter verschiedenen Umständen unter heftiger Explosion zersetzt und erregt, eingeathmet, auch mit Luft gemischt heftigen Husten und selbst Blutspeien. Durch niedrige Temperatur wird es zu einer rothen, wie arterielles Blut aussehenden Flüssigkeit verdichtet, die bei ungefähr — 17° siedet (Pelouze).

Zur Darstellung des Chlormonoxyds leitet man über Quecksilberoxyd trockenes Chlorgas. Es entsteht dabei, wie oben gesagt, Quecksilberchlorid und Unterchlorigsäureanhydrid:

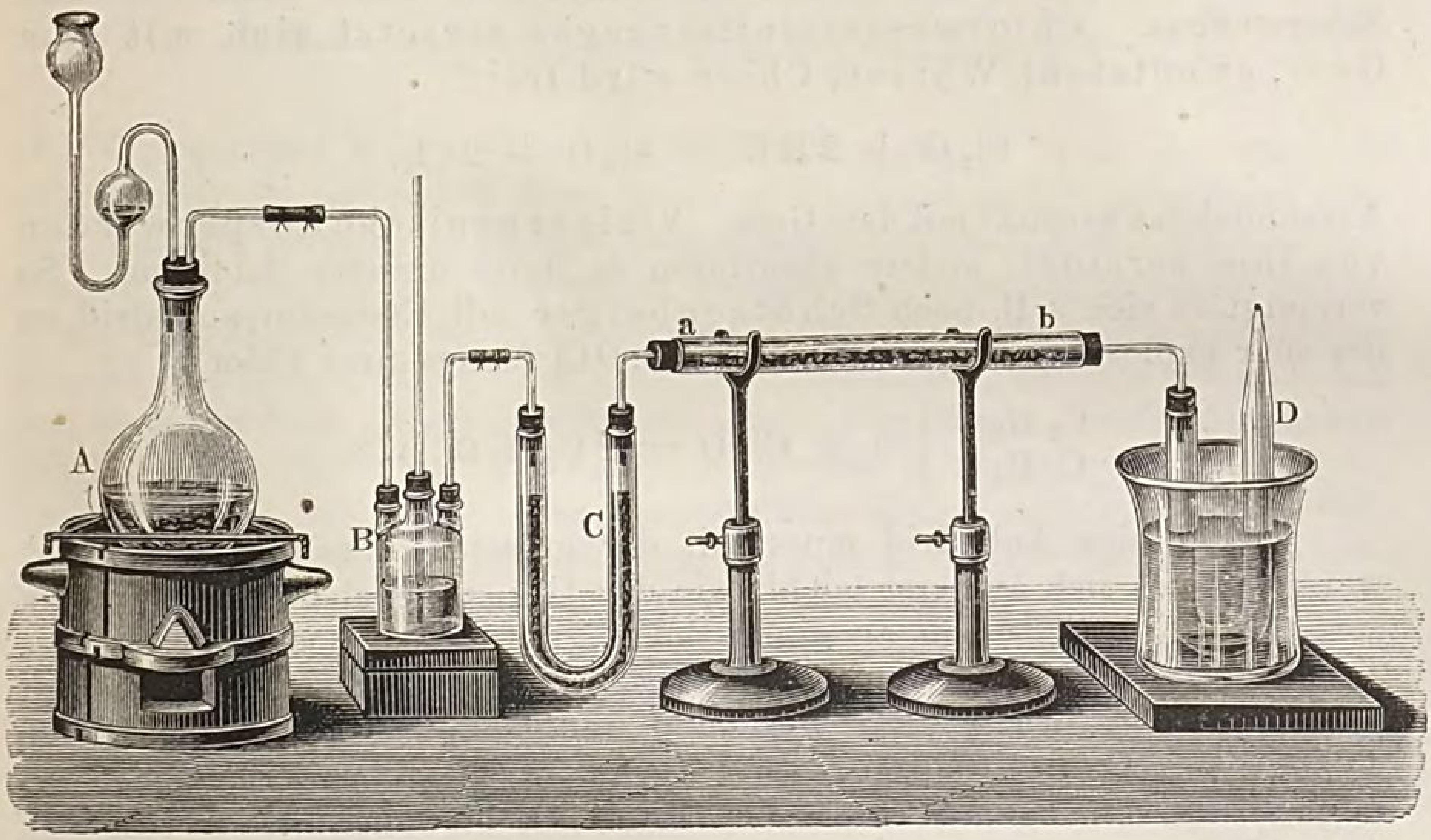
$$HgO + 2\,Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O.$$

[1]) Die Reactionen vollzogen sich alle in verdünnter wässriger Lösung. Vgl. S. 346. — [2]) Vgl. auch F. Barker, Am. Chemist [2] 2, 1, Jahresbericht für Chemie, 1871, 230.

Man wendet zweckmässig den Fig. 160 abgebildeten Apparat an. *A* ist der Kolben zur Entwickelung von Chlorgas, *B* eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Woulf'sche Flasche, *C* eine mit Chlorcalcium in Stücken gefüllte Trockenröhre, *ab* die Röhre, in welche das Quecksilberoxyd kommt; *D* die von einer Kältemischung umgebene Röhre, für den Fall, dass die gasförmige Säure verdichtet werden soll, sonst wird an *b* ein anderes Gasleitungsrohr befestigt, oder, noch besser, die Röhre passend ausgezogen und gebogen, um Kork zu vermeiden.

Das Quecksilberoxyd muss für den Zweck von besonderer Beschaffenheit sein. Auf das gewöhnliche rothe krystallinische Oxyd wirkt Chlorgas

Fig. 160.



sehr wenig; auf das aus einer Lösung von Quecksilberchlorid durch Natronlauge gefällte und getrocknete gelbe Oxyd wirkt es so heftig und unter so bedeutender Temperaturerhöhung, dass das Unterchlorigsäuregas dabei nicht bestehen, also auch nicht entstehen kann; es tritt fast nur Sauerstoffgas auf. Von geeigneter Beschaffenheit erhält man das Oxyd, wenn man das gefällte gelbe Oxyd, nachdem es getrocknet worden, auf 300° bis 400° C. erhitzt, wodurch es dicht genug wird (Pelouze[1]).

Will man das Unterchlorigsäuregas in Flaschen bringen, so leitet man es durch das Gasleitungsrohr bis auf den Boden derselben; es verdrängt dann allmälig die Luft aus den Flaschen. Die Flaschen werden mit gut schliessenden Glasstöpseln verschlossen. Soll das Gas verdichtet werden, so umgibt man die oben abgebildete Uförmige Röhre mit einer Kältemischung, welche im Stande ist, deren Temperatur unter — 20° C. herabzubringen.

Das specif. Gew. des Chlormonoxydgases ist berechnet 3·00293, gefunden 2·977, 1 Liter des Gases wiegt 3·884 g. Es wird bei wenig er-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **46**, 195. — Siehe auch Gay-Lussac, Ann. Chem. Pharm. **43**, 153.

höhter Temperatur und durch den elektrischen Funken unter heftiger Explosion in Chlorgas und Sauerstoffgas zerlegt. Gay-Lussac beobachtete selbst Explosion ohne bekannte Veranlassung. Im Sonnenlichte zerfällt es allmälig, ohne Explosion, in ein Gemenge von 2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Sauerstoffgas. Phosphor, Schwefel, Selen, in das Gas gebracht, bringen es zum Explodiren, in Folge der Wärmeentwickelung bei der eintretenden chemischen Reaction; es entstehen Oxyde und Chlorverbindungen. Gepulverte Metalle werden in dem Gase in Gemenge von Oxyden und Chloriden, oder in Oxychloride verwandelt, unter Explosion, wenn die Einwirkung heftig ist (Arsen). Metalloxyde nehmen das Gas auf, verbinden sich damit; kann höhere Oxydation stattfinden, so entstehen sauerstoffreichere Oxyde und Chloride; Silberoxyd gibt damit Chlorsilber und Sauerstoffgas. Chlorwasserstoffsäuregas zersetzt sich mit dem Gase, es entsteht Wasser, Chlor wird frei:

$$Cl_2O + 2\,HCl = H_2O + 2\,Cl_2.$$

Ammoniakgas verpufft mit dem Gase. Viele organische Körper werden von ihm zerstört, andere absorbiren es unter directer Addition. So vereinigt es sich z. B. nach Schützenberger mit Essigsäureanhydrid zu der sehr explosiven Verbindung $C_2H_3O\,.\,OCl$ (essigsaures Chlor):

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + Cl_2O = 2\,C_2H_3O\,.\,O\,Cl.$$

Das flüssige Anhydrid muss mit der grössten Vorsicht gehandhabt werden, da es sich äusserst leicht, wie das Gas, unter heftiger Explosion zersetzt. Ein Feilstrich an einer Röhre, auf deren Boden sich einige Tropfen desselben befinden, reicht hin, die Explosion herbeizuführen, selbst wenn die Röhre in einer Kältemischung steht, und es ist stets gefahrvoll, es aus einem Glase in ein anderes zu giessen. Auch beim Erwärmen erfolgt die Zersetzung meistens unter Explosion, bisweilen indess langsam. Arsen, Phosphor, Kalium brennen mit Flamme, wenn man sie in das flüssige oder dampfförmige Anhydrid bringt, zuweilen tritt Explosion ein. Gepulvertes Antimon verhält sich auf gleiche Weise, während das Metall in glänzenden kleinen Stücken keine Wirkung ausübt (Pelouze).

In Wasser sinkt das Anhydrid zu Boden, löst sich aber nach und nach in demselben auf, indem das Hydrat der Säure entsteht:

$$Cl_2O + H_2O = 2\,ClOH.$$

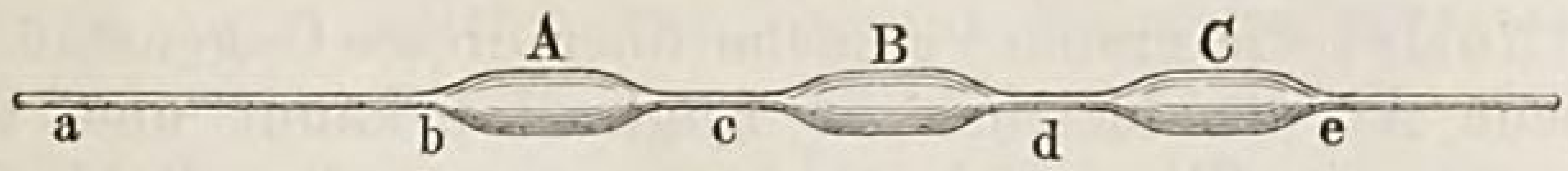
Die Lösung ist orangegelb, dieselbe Farbe hat die Lösung, welche durch Einleiten des gasförmigen Anhydrids in Wasser erhalten wird, oder die auf andere Weise (siehe unten) bereitete concentrirte Lösung. Bei 0^0 C. absorbirt Wasser mindestens das 200fache Volumen des Gases. Da wie oben gesagt, das specifische Gewicht des Gases nahezu 3·0 ist, so nehmen 100 Thle. Wasser 78 Thle. des gasförmigen Anhydrids auf. Beim Verdünnen der concentrirten Lösung des entstandenen Hydrats wird die Färbung sehr schwach und eine sehr verdünnte Lösung erscheint vollkommen farblos.

Das Chlormonoxyd gibt in einer Dicke von 1 m dasselbe Absorptionsspectrum, welches das Chlortrioxyd und Chlorperoxyd gibt, nämlich Ab-

sorptionslinien im Blau und Violett. Die Lösung des Gases in Wasser lässt diese Streifen ebenfalls erkennen (Gernez[1]). Die Bildungswärme eines Molecüls Chlormonoxyd beträgt — 18 040 Wärmeeinheiten, d. h. diese würden bei der Bildung desselben aus Chlor und Sauerstoff verbraucht werden.

Die Zusammensetzung des Unterchlorigsäureanhydrids lässt sich nach Regnault auf folgende Weise ermitteln. Man verbindet mit dem Apparate, welcher das Unterchlorigsäuregas liefert (Seite 342, Fig. 160), eine enge Röhre, an welche, wie es Fig. 161 zeigt, die Kugeln oder Erweiterungen

Fig. 161.



A B C angelöthet sind und erhitzt die Stelle *a* bis *b*. Das Gas wird bei seinem Durchgange durch diese Stelle in Chlorgas und Sauerstoffgas zerlegt und die Kugeln füllen sich nach einiger Zeit mit dem Gemenge der beiden Gase in dem Verhältnisse, in welchem sie das Chlormonoxyd bilden. Wenn dies erfolgt ist, schmilzt man mit Hülfe einer sehr spitzen Löthrohrflamme die Röhre bei *b*, *c*, *d* und *e* ab und erhält so drei Kugeln mit den Gasen gefüllt. Oeffnet man nun eine solche Kugel, durch Abbrechen der Spitze, in verdünnter Kalilauge, so absorbirt die Lauge das Chlorgas und dringt in die Kugel; das Sauerstoffgas bleibt zurück. Man senkt dann die Kugel so weit in die Lauge ein, dass diese ausserhalb und innerhalb derselben gleich hoch steht, verschliesst die Oeffnung mit dem Finger und hebt sie heraus. Das Volumen der eingedrungenen Lauge ist natürlich gleich dem Volumen des Chlorgases; man lässt die Lauge in eine graduirte Röhre fliessen, um das Volumen zu erfahren. Füllt man die Kugel dann völlig mit der Lauge, misst man das Volumen dieser ebenfalls und zieht man das dem Chlorgase entsprechende Volumen ab, so bleibt das Volumen des Sauerstoffgases.

Der Versuch zeigt, dass das Volumverhältniss des Chlors zum Sauerstoffe wie 2 : 1 ist, dass das Gasgemenge auf 2 Vol. Chlorgas 1 Vol. Sauerstoffgas enthält.

Es wiegen nun:

2 Vol. Chlorgas	4·90024
1 Vol. Sauerstoffgas	1·10563
Summa der Gewichte	6·00587

Das specifische Gewicht des Unterchlorigsäuregases ist, wie oben gesagt, durch den Versuch zu 2·977 gefunden worden. Man sieht, dass diese Zahl fast genau die Hälfte von 6·00587 ist, dass also 2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Sauerstoff sich zu 2 Vol. Chlormonoxyd vereinigen. Es entspricht dies völlig dem S. 148 angegebenen Gesetz, indem gemäss der Gleichung:

$$2\,Cl_2O = 2\,Cl_2 + O_2$$

2 Mol. Chlormonoxyd in 2 Mol. Chlor und 1 Mol. Sauerstoff zerfallen.

[1]) Compt. rend. 74, 803.

Unterchlorige Säure. Formel: HOCl, Moleculargewicht = 52·5 (nach Stas 52·328), specif. Gewicht = 1·8125 (Luft = 1), Volumgewicht = 26·164 (H = 1). In 100: Cl = 67·59, O = 30·50, H = 1·91.

Unterchlorigsaure Salze oder Hypochlorite wurden zuerst von Berthollet im Jahre 1788 durch Einwirkung von Chlor auf eine wässrige Lösung von Alkalien dargestellt. Er erkannte, dass so eine Verbindung entsteht, die die bleichende Eigenschaft des Chlors unverändert behält, und versuchte dieselbe im Grossen zum Bleichen anzuwenden. In Javelles, wo eine der ersten Bleichereien dieser Art ausgeführt wurde, leitete man Chlor in Potaschenlauge (Lösung von kohlensaurem Kalium) um die Bleichflüssigkeit darzustellen. Durch Watt, welcher gerade in Paris anwesend war, als Berthollet die ersten Versuche über diesen Gegenstand anstellte, wurde die neue Art zu bleichen in England bekannt und hier zuerst durch Macgregor in Glasgow im Grossen angewandt. Bald wandte man jedoch Erden statt der Potaschenlösung an und E. Tennant zu Darnley bei Glasgow nahm sich im Januar 1798 für die Anwendung der Kalk-, Baryt- und Strontianerde ein Patent zur Darstellung von Bleichflüssigkeit. Dasselbe wurde jedoch bald für ungültig erklärt, da gerichtlich nachgewiesen wurde, dass gleich nach Berthollet's Entdeckung einige Bleicher in Lancashire Kalkmilch anstatt Potaschenlauge zur Darstellung von Bleichflüssigkeit benutzt hatten.

Berthollet glaubte, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Alkalien sich das Chlor oder, wie man es damals nannte, die oxydirte Salzsäure direct mit dem Alkali verbinde, eine Ansicht, die, nachdem die elementare Natur des Chlors nachgewiesen, sehr zweifelhaft wurde. Berzelius nahm an, dass ein Gemenge von Chlormetallen und chlorigsauren Alkalien entstände, und Balard entdeckte 1834, dass Chlormetall und das Salz einer neuen Säure, der unterchlorigen Säure, gebildet wird.

Wenn man also in eine kalte verdünnte Alkalilauge (Natronlauge, Kalilauge) oder in Kalkmilch (Kalkhydrat, gelöschter Kalk mit Wasser angerührt) Chlor leitet, so entsteht eine Lösung von Chlormetall (Chlorid) und unterchlorigsaurem Salz, z. B.:

$$2\,NaOH \text{ und } 2\,Cl \text{ geben } NaOCl \text{ und } NaCl \text{ und } H_2O.$$

Da $2\,NaOH = Na_2O + H_2O$ sind und bei der Einwirkung dies Wasser nicht mit in Reaction tritt, so kann man die Einwirkung sehr anschaulich auch auf folgende Weise ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}$$

d. h. es tauscht sich einfach ein Atom Natrium in Na_2O gegen Chlor aus und dies tritt für dies Atom Chlor in das Chlormolecül Cl_2 ein. Auch kann man sich den Process wie S. 291 angegeben veranschaulichen.

Ganz gleich ist der Vorgang, wenn man Chlorgas sehr allmälig zu pulverigem Kalkhydrat (gelöschtem Kalk) treten lässt:

$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O$$

oder da $Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$

$$Ca_2O_2 + 2\,Cl_2 = CaCl_2O_2 + CaCl_2,$$

es resultirt ein Gemenge von Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Calcium, indem ein Molecül Ca gegen ein Molecül Chlor ausgetauscht wird und dies sich mit dem zweiten Molecül Chlor verbindet. Dies Gemenge hat im Handel den Namen Chlorkalk [1]).

Nimmt man anstatt der starken, löslichen alkalischen Basen (Natron, Kali, Kalk) eine schwächere, unlösliche Base (Metalloxyd), das heisst, rührt man eine solche Base in Wasser und leitet man Chlorgas in die trübe Flüssigkeit, so entstehen ebenfalls Chlorid und unterchlorige Säure auf angegebene Weise, aber die unterchlorige Säure geht als Hydrat, oder, wie man sagt, frei in Lösung, da sie sich mit der unlöslichen Base nicht zu einem Salze zu vereinigen im Stande ist. Wird z. B. Zinkoxyd (ZnO) mit Wasser zu einer milchichten Flüssigkeit verrieben und durch diese Flüssigkeit Chlorgas geleitet, so resultirt eine Lösung, in welcher sich Chlorzink und Unterchlorigsäurehydrat (freie unterchlorige Säure) befinden:

$$ZnO + H_2O + 2Cl_2 = ZnCl_2 + 2HOCl.$$

Dass die entstandene Lösung Unterchlorigsäurehydrat, freie unterchlorige Säure, enthält, zeigt ihr Geruch und ihr Bleichvermögen; sie entfärbt Lackmuspapier und Indigolösung sofort, was die Lösungen der Salze der unterchlorigen Säure, z. B. Chlorkalklösung, nicht thun.

In gleicher Weise gibt Quecksilberoxyd (HgO) mit Chlorgas und Wasser eine Lösung von Quecksilberchlorid und Unterchlorigsäurehydrat:

$$HgO + H_2O + 2Cl_2 = HgCl_2 + 2HOCl.$$

Nun haben aber Quecksilberchlorid, $HgCl_2$, und Quecksilberoxyd, HgO, die Fähigkeit, sich direct mit einander zu einer krystallinischen unlöslichen Verbindung (Oxychlorid) zu vereinigen. Schüttelt man daher die entstandene Lösung mit dem unzersetzt gebliebenen Quecksilberoxyde, oder mit noch zugegebenem Quecksilberoxyde, so entsteht diese unlösliche Verbindung sehr bald, die Lösung enthält dann also nicht mehr Quecksilberchlorid (oder doch nur sehr kleine Mengen), sie ist eine fast reine Lösung von Unterchlorigsäurehydrat, von unterchloriger Säure.

Wird Chlorgas in eine Lösung von kohlensaurem Natrium, schwefelsaurem Natrium, phosphorsaurem Natrium (oder Kalium), von schwefelsaurem Eisen (Ferrosulfat), Zink, Mangan, Kupfer, von essigsaurem Kalium geleitet, so wird unter Mitwirkung des Wassers die Säure in Freiheit gesetzt oder saures Salz gebildet und das entstandene Natriumhydroxyd setzt sich mit dem Chlor zu unterchloriger Säure und Chlormetall um. Eine Lösung von kohlensaurem Natrium, durch welche man Chlorgas hindurchleitet, enthält danach Chlornatrium und freie unterchlorige Säure, während die frei gewordene Kohlensäure entweicht:

$$Na_2CO_3 + H_2O + 2Cl_2 = 2NaCl + 2HOCl + CO_2.$$

Zuerst verbindet sich die frei werdende Kohlensäure mit dem noch unzersetzten kohlensauren Natrium zu doppelt kohlensaurem Natrium:

$$2Na_2CO_3 + 2H_2O + 2Cl_2 = 2NaCl + 2HOCl + 2NaHCO_3,$$

[1]) Bezüglich der verschiedenen Ansichten über die Constitution desselben vgl. S. 353.

und erst bei fortgesetztem Einleiten wird auch das saure Natriumsalz weiter zersetzt.

Schwefelsaures Natrium gibt eine Lösung von Chlornatrium, freier unterchloriger Säure und saurem schwefelsaurem Natrium:

$$Na_2SO_4 + H_2O + Cl_2 = NaHSO_4 + NaCl + HOCl.$$

Die Zersetzung kann hier nicht weiter vorschreiten, weil die dann freiwerdende Schwefelsäure aus dem Chlornatrium Chlorwasserstoffsäure entwickeln würde, welche Säure sich mit der unterchlorigen Säure zersetzt (siehe unten).

Auch auf unlösliche, in Wasser suspendirte Salze wirkt Chlorgas in gleicher Weise. Wird kohlensaures Calcium (geschlämmte Kreide) in Wasser gerührt und Chlorgas durch die Flüssigkeit geleitet, so entsteht eine Lösung von Chlorcalcium und unterchloriger Säure. Das Hydrat der unterchlorigen Säure vermag nicht die Kohlensäure des kohlensauren Calciums zu deplaciren, auszutreiben. Ebenso wird in Wasser vertheiltes Silbercarbonat nach Stas durch Chlor in Chlorsilber und unterchlorige Säure übergeführt.

Auch aus Chlorkalk lässt sich eine verdünnte Lösung von unterchloriger Säure erhalten, indem man die wässerige Lösung desselben mit so viel verdünnter Salpetersäure versetzt, dass nicht die Hälfte des Kalks gesättigt ist, und destillirt. (Gay-Lussac[1]), Schorlemmer[2]), Kopfer[3]). Es wird dann nur das gelöste unterchorigsaure Calcium zersetzt:

$$Ca\begin{matrix}OCl\\OCl\end{matrix} + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2HOCl.$$

Bei Zusatz von mehr Salpetersäure würde aus dem Chlorcalcium Salzsäure frei werden und diese sich mit der unterchlorigen Säure zu Chlor und Wasser umsetzen.

Nach Th. Fairley[4]) bildet sich unterchlorige Säure beim Zusammenbringen von Wasserstoffsuperoxyd mit einem grossen Ueberschuss von Chlorwasser (S. 253):

$$H_2O_2 + Cl_2 = 2HOCl.$$

Nach Odling[5]) lässt sich auch die Salzsäure zu unterchloriger Säure oxydiren und zwar indem mit Salzsäuredämpfen beladene Luft in eine mit Schwefelsäure versetzte und im Wasserbade erwärmte Lösung von übermangansaurem Kalium oder in ein Gemisch von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure eingeleitet wird. Diese Angabe dürfte aber mit Vorsicht aufzunehmen sein.

Aus dem Vorstehenden ergeben sich die Wege, um zu einer Lösung von unterchloriger Säure zu gelangen.

Sehr zweckmässig lässt man Chlor auf in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd einwirken. Man bringt nach Carius[6]) in eine nicht über 1 l fassende, mit einem Glasstöpsel dicht verschliessbare Flasche, nachdem dieselbe mit möglichst luftfreiem Chlorgase gefüllt worden ist, im Dunkeln, auf je 1 l Chlorgas 15 g in etwas Wasser vertheiltes Quecksilberoxyd

[1]) Ann. Chem. Pharm. **43**, 153. — [2]) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1509; 1874, 682. Vergl. dagegen Göpner's Ansicht bei Hypochloriten. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **177**, 314. — [4]) Jahresb. f. Chem. 1874, 210. — [5]) Pharm. J. Trans. (2) **1**, 469; Jahresb. f. Chem. 1860, 65. — [6]) Ann. Chm. Pharm. **126**, 196.

und schüttelt. Nach ungefähr $^1/_4$ Stunde ist das Oxyd in braunes Oxychlorid verwandelt (siehe oben) und die entstandene Lösung von unterchloriger Säure enthält nur wenig Chlorid. Das Quecksilberoxyd muss gefälltes, auf 300° C. erhitztes und dann wieder erkaltetes sein. Auf diesem Wege erhielt zuerst Balard die unterchlorige Säure. — Lässt man in einer Flasche Chlorhydrat sich bilden (Seite 284), gibt man dann Quecksilberoxyd hinzu und schüttelt, so resultirt ebenfalls eine Lösung von unterchloriger Säure und begreiflich liefert auch Chlorwasser eine solche Lösung, aber eine höchst verdünnte.

Die concentrirte Lösung des Unterchlorigsäurehydrats, die concentrirte flüssige wässrige unterchlorige Säure, besitzt den Geruch des Unterchlorigsäuregases, die verdünnte Lösung den eigenthümlichen schwachen, entfernt an Chlor erinnernden Geruch der sogenannten Bleichsalze (siehe unten). Schon im Dunkeln, schneller im Tageslichte und noch schneller im Sonnenlichte zerfällt die Säure darin in Chlor und eine höhere Oxydationsstufe des Chlors. Die Zersetzung erfolgt um so rascher, je concentrirter die Säure; aber selbst Säure von nur einigen Procenten Gehalt gibt fortwährend Chlorgas aus. Es ist, nach Carius, am besten, die Säure über etwas Quecksilberoxyd aufzubewahren, durch welches das freiwerdende Chlor stets wieder in unterchlorige Säure verwandelt wird.

Die mässig concentrirte Säure lässt sich destilliren, ohne dass bedeutende Zersetzung stattfindet; es geht stärkere Säure über und der Rückstand wird immer schwächer. Man kann deshalb aus einer verdünnteren Säure durch fractionirte (unterbrochene) Destillation eine stärkere darstellen. Bei einem Versuche Gay-Lussac's enthielt das Destillat aus einer mässig concentrirten Säure, nachdem $^1/_{10}$ der angewandten Säure übergegangen war, schon mehr als $^1/_4$ von dem Gehalte der Säure; nachdem $^2/_{10}$ abdestillirt waren, fast $^2/_3$ des ganzen Säuregehalts, und nachdem die Hälfte übergegangen war, fanden sich im Destillate $^5/_6$ der ganzen Menge der unterchlorigen Säure. Sehr concentrirte Säure wird bei der Destillation beträchtlich zersetzt, eben so auch eine sehr verdünnte Säure.

Die Destillirbarkeit der Lösung der unterchlorigen Säure gestattet, eine solche Lösung aus Flüssigkeiten darzustellen, in denen sich die Säure neben nicht flüchtigen Verbindungen befindet. Wenn man z. B. pulveriges kohlensaures Calcium oder Zinkoxyd in Wasser gerührt hat und durch die trübe Flüssigkeit Chlorgas bis zur nicht vollständigen Lösung geleitet hat, so braucht man die Flüssigkeit, welche, nach Früherem (Seite 347), Chlorcalcium oder Chlorzink und freie unterchlorige Säure enthält, nur zu destilliren, um eine Lösung von unterchloriger Säure zu erhalten. Ebenso gibt eine Lösung von schwefelsaurem Natrium (Glaubersalz), durch welche man Chlorgas geleitet hat (Seite 347), bei der Destillation eine Lösung von unterchloriger Säure.

Bei der Bildung von unterchloriger Säure, aus deren Anhydrid und Wasser, also bei der Absorption des Chlormonoxyds durch Wasser, werden 9440 Wärmeeinheiten (pro Molecül Cl_2O) entwickelt, bei der Bildung derselben aus ihren Elementen (Cl, H, O) und gleichzeitiger Lösung in Wasser 29 880 Wärmeeinheiten (J. Thomsen[1]). Bei der (hypothetischen) Bildung aus Salzsäure und Sauerstoff würde aber Wärme absorbirt werden

[1]) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1533.

und umgekehrt wird bei dem Zerfall der unterchlorigen Säure in diese Componenten Wärme entwickelt. Dieser Zerfall ($HOCl = HCl + O$) tritt deshalb sehr leicht ein und die Säure wirkt stark oxydirend, indem der frei werdende Sauerstoff sich direct mit den vorhandenen oxydirbaren Körpern verbindet. Das Unterchlorigsäurehydrat verhält sich hiernach wie eine Sauerstoffsäure des Chlorwasserstoffs, wie (HCl) O. Die folgenden Beispiele werden das kräftige Oxydationsvermögen beweisen.

Arsen entzündet sich in der concentrirten Lösung der Säure und verbrennt in der Flüssigkeit mit schön blauem Lichte, Phosphor, Schwefel, Selen, Brom, Jod werden selbst durch die verdünnte Lösung der Säure zu Phosphorsäure, Schwefelsäure u. s. w. oxydirt, z. B.:

$$S + 3\,HClO + H_2O = SO_4H_2 + 3\,HCl.$$

Niedere Oxydationsstufen werden durch die Säure in höhere verwandelt, schweflige Säure in Schwefelsäure:

$$SO_2 + H_2O + HOCl = SO_4H_2 + HCl;$$

Eisenoxydulsalze in Eisenoxydsalze:

$$2\,FeO + HOCl = Fe_2O_3 + HCl.$$

Eisenvitriol (Ferrosulfat) wird also in Ferrisulfat, Ferrioxyd und Ferrichlorid übergeführt:

$$12\,FeSO_4 + 6\,HClO = 4\,Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2Cl_6 + Fe_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Aus Lösungen von Manganoxydulsalzen fällt die Lösung der unterchlorigen Säure, nachdem man sie durch Natronlauge alkalisch gemacht oder mit essigsaurem Natrium versetzt hat, schwarzes Mangansuperoxyd:

$$MnO + HOCl = MnO_2 + HCl.$$

Aus Schwefelwasserstoff scheidet die Säure Schwefel ab:

$$SH_2 + HOCl = S + H_2O + HCl.$$

Der Schwefel wird durch überschüssige Säure in Schwefelsäure verwandelt. Schwefelmetalle werden durch die Säure zu schwefelsauren Metallen oxydirt.

Aus Ammoniak macht die Säure den Stickstoff frei, der als Gas unter Aufbrausen entweicht, wenn man Ammoniakflüssigkeit mit der Lösung der Säure vermischt:

$$2\,NH_3 + 3\,HOCl = 2\,N + 3\,H_2O + 3\,HCl.$$

Die entstehende Chlorwasserstoffsäure gibt mit dem überschüssigen Ammoniak Chlorammonium. Bei allen diesen Oxydationen hat die unterchlorige Säure ein doppelt so grosses Oxydationsvermögen wie das Chlor, das in ihr enthalten und ein ebenso grosses wie die Menge Chlor, welche zu ihrer Bildung verbraucht, d. h. ein Molecül unterchlorige Säure hat dasselbe Oxydationsvermögen wie ein Molecül Chlor (Cl_2). Zur Ueberführung von Manganoxydul in Mangansuperoxyd sind z. B. 2 Atom Chlor oder 1 Molecül nöthig:

$$MnO + H_2O + Cl_2 = MnO_2 + 2\,HCl$$

und ebenso wird hierzu, wie wir oben gesehen, ein Molecül unterchlorige Säure, das nur 1 Atom Chlor enthält verbraucht. Arsenige Säure wird durch 2 Molecül Chlor = 4 Atom und durch 2 Molecül unterchlorige Säure (welche 2 Atom Chlor enthalten) zu Arsensäure oxydirt:

$$As_2O_3 + 2H_2O + 2Cl_2 = As_2O_5 + 4HCl$$
$$As_2O_3 + 2HOCl = As_2O_5 + 2HCl.$$

Mit Chlorwasserstoffsäure setzt sich die Säure zu Wasser und Chlor um, ihr Sauerstoff oxydirt den Wasserstoff jener Säure zu Wasser und das Chlor von beiden Säuren wird frei:

$$HOCl + HCl = H_2O + Cl_2.$$

Leitet man Ozon in eine Lösung der unterchlorigen Säure ein, so entsteht Ueberchlorsäure. Entsprechend werden auch die Hypochlorite durch Ozon oxydirt [1]).

Auf organische Substanzen wirkt die unterchlorige Säure umwandelnd oder zersetzend, in der Regel oxydirend, wie Chlor bei Gegenwart von Wasser. Gibt man zu einer Lösung von Oxalsäure eine Lösung von unterchloriger Säure, so wird dieselbe in Kohlensäure und Wasser übergeführt:

$$C_2O_4H_2 + HClO = 2CO_2 + H_2O + HCl.$$

Bisweilen addirt sich die unterchlorige Säure direct zu den organischen Substanzen hinzu: Aethylengas, C_2H_4, und unterchlorige Säure geben z. B. Aethylenchlorhydrin:

$$C_2H_4 + ClOH = C_2H_4{}^{Cl}_{OH},$$

Benzol und unterchlorige Säure Benzolchlorhydrin:

$$C_6H_6 + 3ClOH = C_6H_6{}^{Cl_3}_{(OH)_3}.$$

Es wird also bei diesen Additionen Chlor und Hydroxyl aufgenommen [2]).

Die zerstörende Wirkung, welche die unterchlorige Säure auf organische Substanzen ausübt, zeigt sich am anschaulichsten an Farbstoffen und an Riechstoffen. Lackmusaufguss, Indigolösung und andere Farbstofflösungen werden durch unterchlorige Säure augenblicklich entfärbt. Sie ist ein ausgezeichnetes Bleichmittel für Baumwolle, Leinen u. dergl., nicht für Wolle und Seide, die nicht weiss, sondern gelb werden. Wie Gay-Lussac zuerst nachwies, ist das Bleichvermögen doppelt so gross, als das ihres Chlorgehalts, so dass also bei Entstehung der Säure ein Verlust an der Bleichkraft des Chlors nicht stattfindet, ungeachtet dabei die Hälfte des Chlors zur Bildung von nicht bleichenden Metallchloriden verwandt wird. Verwandelt man z. B. Chlorwasser von bekannter Bleichkraft, durch Schütteln mit Quecksilberoxyd, in eine Lösung von unterchloriger Säure, so besitzt diese Lösung ein ebenso starkes Bleichvermögen, wie das Chlorwasser besass, obwohl die Hälfte des Chlors an Quecksilber getreten ist. Die Hälfte der Bleichkraft kommt hiernach

1) Fairley, Jahresb. f. Chem. 1874, 210. — 2) Vgl. L. Henry, Compt. rend. 82, 1266, 1390.

auf Rechnung des Chlors der Säure, die andere Hälfte auf Rechnung des Sauerstoffs der Säure. Es ergibt sich dies aus dem, was oben über das Oxydationsvermögen der Säure gesagt wurde, 1 Aeq. der Säure wirkt gleich 2 Aeq. Chlor.

Die unterchlorige Säure ist einbasisch, ihre Salze, die Unterchlorigsäure-Salze oder Hypochlorite, sind im reinen Zustande sehr wenig gekannt. Die Säure vermag nicht die unlöslichen Basen zu lösen (S. 347), gibt nur mit den Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden Lösungen von Unterchlorigsäure-Salzen. Sie ist auch nicht im Stande, die Kohlensäure-Salze dieser Basen zu zersetzen, vielmehr werden ihre Salze durch Kohlensäure zerlegt, so durch die Kohlensäure der Luft, weshalb sie nach unterchloriger Säure riechen. Gibt man zu Lösungen der Salze Salzsäure, so wird Chlor frei, weil diese Säure sich mit der unterchlorigen Säure zersetzt, wie es oben angegeben ist.

Bei der Neutralisation der unterchlorigen Säure durch Natriumhydrat werden pro Molecül HOCl 9685 Wärmeeinheiten, bei der Neutralisation durch Kaliumhydrat 9980 Wärmeeinheiten entwickelt, wenn verdünnte wässrige Lösungen beider Substanzen angewandt werden (Thomsen[1]).

Die Salze sind sehr unbeständig; in verdünnter Lösung zersetzen sie sich beim Kochen in Chlorsäure-Salze und Chloride, z. B.:

$$3\,CaO_2Cl_2 = 2\,CaCl_2 + CaCl_2O_6,$$

in concentrirten Lösungen entstehen beim Kochen Chloride und es entweicht Sauerstoffgas; z. B.:

$$CaO_2Cl_2 = CaCl_2 + O_2.$$

Auch schon beim Verdunsten ihrer Lösung erfolgt Zersetzung, sie sind deshalb nur in Lösungen bekannt. Verschiedene Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd, Kobaltoxyd, entwickeln aus den Lösungen derselben Sauerstoff, wenn man sie damit erwärmt. (Vgl. bei Sauerstoff S. 37.)

Leitet man Chlorgas in die Lösungen der Unterchlorigsäure-Salze, so wird in der Kälte unterchlorige Säure frei und es entsteht Chlormetall:

$$Ca(OCl)_2 + 2\,Cl_2 + 2\,H_2O = CaCl_2 + 4\,ClOH.$$

In höherer Temperatur dagegen entsteht chlorsaures Salz.

Die Salze bleichen nicht sogleich, ihre Lösungen entfärben z. B. nur sehr langsam Lackmuspapier und Lackmusaufguss; sie erlangen die Eigenschaft, sofort zu entfärben, wenn die Säure durch eine andere Säure, wie Kohlensäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, frei gemacht ist oder wenn man durch Zugeben von Salzsäure freies Chlor in die Lösungen gebracht hat. Lackmuspapier, das man in eine Lösung von unterchlorigsaurem Calcium getaucht hat, ist nicht entfärbt, entfärbt sich aber beim Liegen an der Luft, in Folge der Einwirkung der Kohlensäure auf das Salz.

So wenig Interesse die Unterchlorigsäure-Salze im reinen Zustande bieten, so wichtig ist der bei der Einwirkung von Chlorgas auf Kalkhydrat entstehende und in ausserordentlicher Menge fabrikmässig bereitete Chlorkalk oder Bleichkalk. Er ist das Material für den Bleichprocess der Baumwolle, des Leinen, Papierzeugs u. s. w., wird jetzt überhaupt für

[1]) Pogg. Ann. 143, 497; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1871, 586 und 1873, 1533.

fast alle Zwecke benutzt, für welche man früher die zerstörende Wirkung des Chlorgases oder Chlorwassers benutzte.

Ueber die Constitution der bleichenden Verbindung, die neben unverändertem Calciumhydroxyd in dem Chlorkalk enthalten ist, sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden, die bei Chlorkalk ausführlich besprochen werden sollen. Balard und Gay-Lussac nahmen an, dass der Chlorkalk aus gleichen Molecülen Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Calcium bestehe, Odling[1]), dass er eine Verbindung

$$Ca{Cl \atop OCl}, \left(2\,Ca{Cl \atop OCl} = Ca{OCl \atop OCl} + CaCl_2\right),$$

d. h. ein Chlorcalcium enthalte, in welchem ein Atom Chlor durch die einwerthige Gruppe — OCl ersetzt sei. Göpner[2]) betrachtet ihn als eine Verbindung von 2 Atomen Chlor mit einem Molecül Kalk:

$$CaOCl_2, \left(2\,CaOCl_2 = CaCl_2 + Ca{OCl \atop OCl}\right),$$

Stahlschmidt[3]) als ein Calciumhydroxyd, in dem ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, d. h. als $Ca{OH \atop OCl}$, eine Verbindung, welche mit Wasser in unterchlorigsaures Calcium und Calciumhydroxyd zerfallen soll:

$$2\,Ca{OH \atop OCl} = Ca{OCl \atop OCl} + Ca{OH \atop OH}.$$

Die wässerige Lösung des Chlorkalks scheint jedenfalls unterchlorigsaures Calcium zu enthalten, da Kingzett[4]) beim Abkühlen und Verdunsten einer solchen Calciumhypochlorit in Krystallen erhielt.

Die Anwendbarkeit des Chlorkalks für die oben genannten Zwecke beruht darauf, dass derselbe mit Säuren unterchlorige Säure oder Chlor entwickelt, je nach dem Mengenverhältniss der angewandten Säure. Welche Ansicht man auch über die Constitution des Chlorkalks haben mag, jedenfalls geht aus der betreffenden Formel immer hervor, dass gleiche Molecüle Chlorcalcium und unterchlorigsaures Calcium vorhanden sein können und das Verhalten gegen Säuren ist so, als ob der Chlorkalk diese Bestandtheile enthielte. Danach entsteht beim Zusammenbringen mit zur Zersetzung ungenügender Menge von Säure unterchlorige Säure:

$$Ca{OCl \atop OCl} + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HOCl.$$

Bei Anwendung von mehr Säure wird auch das Chlorcalcium angegriffen und aus diesem Salzsäure gebildet:

$$CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HCl.$$

Salzsäure und unterchlorige Säure setzen sich aber zu Chlor um:

$$HCl + HOCl = Cl_2 + H_2O.$$

1) Handbuch 1, 56. — 2) J. pr. Chem. (2) 7, 441; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 270; Knapp, Dingl. pol. J. 211, 461. — 3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 869. — 4) Chem. Soc. J. (2) 13, 404.

Die Einwirkung einer genügenden Menge von Säure auf Chlorkalk lässt sich also durch die Gleichung ausdrücken[1]):

$$Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{OCl}{OCl} + CaCl_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,CaSO_4 + 2\,Cl_2 + 2\,H_2O,$$

oder wenn man so will

$$2\,Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{OCl}{Cl} + 2\,H_2SO_4 = 2\,CaSO_4 + 2\,Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Man kann also mittelst Chlorkalks entweder durch unterchlorige Säure oder durch Chlor bleichen, je nachdem man viel oder wenig Säure zu dem mit Wasser angerührten Chlorkalk hinzufügt. Auch durch Kohlensäure wird aus dem Chlorkalk unterchlorige Säure frei. Will man Räume von üblen Gerüchen oder von Ansteckungsstoffen befreien, so streut man deshalb Chlorkalk darin aus, oder stellt Chlorkalk in flachen Gefässen in dieselben, die Kohlensäure der Luft entwickelt dann allmälig unterchlorige Säure aus denselben. Auch der Geruch des Chlorkalks rührt von der zersetzenden Wirkung der Kohlensäure der Luft her.

Die Frage, weshalb man Chlorkalk anstatt des gasförmigen Chlors und des Chlorwassers anwendet, also aus dem Chlor erst Chlorkalk bereitet, ist leicht zu beantworten. Das Chlorgas ist in seiner Anwendung sehr unbequem, es hat, wie alle Gase, bei geringem Gewichte ein sehr grosses Volumen; es muss da, wo es verwandt werden soll, auch bereitet werden, lässt sich nicht in grösserer Menge aufbewahren, wirkt höchst nachtheilig auf die Lungen der Arbeiter und greift beim Bleichprocesse auch die Faser selbst an, macht diese mürbe. Aehnlich verhält es sich mit dem Chlorwasser, der wässerigen Lösung des Gases. Sie muss ebenfalls am Orte des Verbrauchs dargestellt werden, da sie wegen des geringen Chlorgehalts die Kosten eines weiten Transports nicht trägt, und sie belästigt ebenfalls die Arbeiter in hohem Grade, wenn sie nicht sehr verdünnt ist (Seite 292).

Ganz anders verhält es sich mit dem Chlorkalke. Er ist gleichsam verdichtetes Chlor, indem er 30 bis 35 Procent bleichendes Chlor enthält, nämlich eine dieser Menge Chlor entsprechende Menge unterchloriger Säure; er verträgt weiten Transport, kann deshalb fabrikmässig da bereitet werden, wo die Verhältnisse für seine Bereitung günstig sind. Er riecht nur schwach nach Chlor, belästigt also nicht, und mit der grössten Bequemlichkeit lässt sich daraus eine Bleichflüssigkeit von geeigneter Concentration darstellen. Es mag nochmals darauf aufmerksam gemacht werden, dass man nicht nöthig hat, durch Ueberschuss von Säure Chlor daraus frei zu machen, dass es ausreicht, die unterchlorige Säure in Freiheit zu setzen, da diese eben so stark bleichend wirkt wie jenes (Seite 351).

[1]) Nach Göpner entsteht aus Chlorkalk und unzureichender Menge von Säure keine unterchlorige Säure, sondern Chlor (J. pr. Chem. (2) **7**, 441, vgl. auch Richter u. Junker, Dingl. pol. J. **211**, 31; **212**, 339 und Kolb, Dingl. pol. J. **187**, 55. Dagegen Schorlemmer, Kopfer, siehe S. 348. Nach Wolters (J. pr. Chem. [2] **10**, 128) entsteht nur dadurch unterchlorige Säure, dass das entwickelte Chlor auf die gebildeten Calciumsalze einwirkt:

$$Ca(NO_3)_2 + 2\,Cl_2 + H_2O = CaCl_2 + Cl_2O + 2\,HNO_3.$$

Der Chemiker kann den Chlorkalk zur Darstellung einer reinen Lösung von unterchloriger Säure benutzen. Man lässt in concentrirte Chlorkalklösung verdünnte Salpetersäure aus einer Pipette unter stetem Umrühren fliessen, bis sich die Lösung von freiem Chlor eben gelblich färben will, und destillirt dann die Flüssigkeit (vergl. S. 348).

Gibt man zu Chlorkalklösung kohlensaures Natrium, am besten doppeltkohlensaures, so fällt kohlensaures Calcium nieder und die Flüssigkeit enthält unterchlorigsaures Natrium, neben Chlornatrium (*Eau de Labarraque*). Sie ist dann eine Lösung von Chlornatron, Bleichnatron. Wendet man anstatt des kohlensauren Natriums schwefelsaures Natrium an, so scheidet sich schwefelsaures Calcium (Gyps) aus, und es entsteht ebenfalls Chlornatron. Auf gleiche Weise ist Chlorkali zu erhalten (*Eau de Javelle*).

Zur Erkennung und Bestimmung der unterchlorigen Säure. Lösungen, welche unterchlorige Säure in freiem Zustande enthalten, haben in ihrem Verhalten Aehnlichkeit mit Lösungen von Chlor (Chlorwasser) und von chloriger Säure, bleichen wie diese und wirken im Allgemeinen oxydirend wie diese. Von Chlorlösungen unterscheiden sie sich durch den Geruch; von den Lösungen der chlorigen Säure dadurch, dass ihnen das Bleichvermögen durch arsenige Säure entzogen wird. Mit einer Lösung von schwefliger Säure vermischt geben sie eine Flüssigkeit, in welcher sich auf 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure 2 Aeq. Schwefelsäure finden. Chlorwasser gibt eine Flüssigkeit, welche auf 1 Aeq. der ersteren Säure 1 Aeq. der letzteren enthält; chlorige Säure liefert auf 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure 4 Aeq. Schwefelsäure.

Um unterchlorige Säure neben freiem Chlor nachzuweisen, schüttelt W. Wolters[1]) die wässerige Lösung mit metallischem Quecksilber. Das Chlor bildet dann weisses Quecksilberchlorür, die unterchlorige Säure gelbliches oder dunkles Quecksilberoxychlorid. An der entstehenden Farbe lässt sich daher leicht die Gegenwart der unterchlorigen Säure erkennen. Ist wenig unterchlorige Säure neben vielem Chlor vorhanden und daher die Erkennung durch die Farbe schwer, so zieht man den Rückstand durch verdünnte Säure aus und prüft das Filtrat auf Quecksilber. War Quecksilberoxychlorid vorhanden, so geht Quecksilber in Lösung, durch dessen Anwesenheit auch die der unterchlorigen Säure nachgewiesen ist. Auf diese Weise lässt sich nach Wolters die unterchlorige Säure auch quantitativ bestimmen, 1 Atom Quecksilber entspricht 2 Mol. unterchloriger Säure. Nach Kopfer ist diese Methode jedoch nicht sehr genau.

Feste Salze der Säure sind nur wenig bekannt (unterchlorigsaures Calcium, Kingzett), auch Lösungen der reinen Salze kommen bei Untersuchungen nur selten vor, meist Lösungen, welche neben Unterchlorigsäure-Salz Chloride enthalten (die Bleichsalze). Selbst sehr schwache Säuren, wie Kohlensäure, machen in denselben unterchlorige Säure frei, und Salzsäure, im Ueberschuss angewandt, macht Chlor frei.

Die quantitative Bestimmung der unterchlorigen Säure ist gleich der des Chlors; für 2 Aeq. Chlor (1 Mol.), welche gefunden werden, ist 1 Aeq. (1 Mol.) unterchlorige Säure in Rechnung zu bringen (siehe Chlor und Chlorimetrie bei Chlorkalk).

[1]) J. pr. Chem. (2) 7, 468; Dingl. pol. J. 210, 362.

Chlorige Säure.

Literatur: Millon, Ann. chim. phys. (3) **7**, 298; Ann. Chem. Pharm. **46**, 281. — de Vrij, Ann. Chem. Pharm. **61**, 248. — Schiel, Ann. Chem. Pharm. **108**, 128; **109**, 317; **112**, 73; **116**, 115. — Carius, Ann. Chem. Pharm. **140**, 317; **142**, 129; **143**, 321. — M. Brandau, Ann. Chem. Pharm. **151**, 340; Chem. Centr. 1870, 157.

Die chlorige Säure ist wasserfrei (Chlortrioxyd) und in Salzen bekannt. Die wässerige Lösung des Anhydrids, das ein gelbes schon in sehr mässig hoher Temperatur zersetzbares Gas ist, kann als eine Lösung des Hydrats der Säure betrachtet werden.

Chlortrioxyd, Chlorigsäureanhydrid. Formel: $Cl_2O_3 = ClO . O . ClO$, Moleculargewicht = 119 (nach Stas 118·616), specif. Gewicht = 4·10856 (Luft = 1), Volumgewicht = 59·308 (H = 1). In 100: Cl = 59·63, O = 40·37.

Die Existenz des Chlortrioxyds, derjenigen Oxydationsstufe des Chlors, welche dem Salpetrigsäureanhydrid entspricht, wurde längst vermuthet und vorhergesagt, aber es gelang erst im Jahre 1843 Millon[1]), dieselbe darzustellen, ihr Verhalten gegen Basen und die Zusammensetzung ihrer Salze zu ermitteln. Es lässt sich zwar sagen, dass man schon vor Millon Chlorigsäure-Salze unter den Händen gehabt habe, aber es muss dann hinzugefügt werden, dass die Natur und Zusammensetzung derselben nicht erkannt oder dass sie verkannt worden sei. So hielt Martens die Salze, die durch Einwirkung von Unterchlorsäure auf Basen entstehen, für Unterchlorsäure-Salze, während sie doch in der That Gemenge sind von Chlorsäure-Salzen und Chlorigsäure-Salzen. Ebenso muss dahin gestellt bleiben, ob die chlorhaltigen Körper, welche von Mulder durch Einwirkung des Chlors auf Protein, Leim u. s. w. erhalten worden sind, und in denen er chlorige Säure annimmt, diese Säure wirklich enthalten[2]). Das Wirksame der bleichenden Chlorverbindungen, was man ebenfalls für chlorige Säure zu nehmen geneigt war, hat sich als unterchlorige Säure erwiesen. Millon erkannte zuerst, dass die Unterchlorsäure (ClO_2) und die sogenannte Chlorochlorsäure[3]) (Cl_6O_{13}), wenn sie mit Basen zusammengebracht werden, Gemenge von Chlorigsäure-Salzen und Chlorsäure-Salzen geben und er fand dann bald den Weg, die chlorige Säure und deren Salze rein darzustellen.

Das Chlortrioxyd ist bei Anwesenheit irgend eines desoxydirenden Körpers eine der beständigsten Sauerstoffverbindungen des Chlors, wenn man sich nur innerhalb der Schranken der Temperatur hält, jenseits der das Oxyd und seine Verbindungen zersetzt werden. Es bildet sich stets, wenn eine Lösung von chlorsaurem Kalium in Salpetersäure mit desoxydirenden Substanzen zusammengebracht wird, z. B. mit verschiedenen Metallen, mit arseniger Säure, mit Stickstoffoxyd, mit Weinsäure, Zucker, Eiweiss u. s. w.

Zur Darstellung der Säure rührt man, nach Millon, 15 Thle. fein zerriebene arsenige Säure (As_2O_3) und 20 Thle. gepulvertes chlorsaures

[1]) J. pr. Chem. **29**, 401 u. oben a. a. O. — [2]) Vergl. de Vry, Ann. Chem. Pharm. **61**, 248. — [3]) Dieselbe hat sich später als verunreinigte Unterchlorsäure ergeben.

Kalium mit Wasser zu einem flüssigen Teige an, übergiesst diesen mit einem Gemische aus 60 Thln. Salpetersäure von 1·33 specifischem Gewichte und 20 Thln. Wasser, gibt das Gemenge in einen Kolben oder eine Kochflasche, welche damit bis in den Hals hinein angefüllt werden müssen und befestigt in deren Halse ein Gasleitungsrohr. Bei 25° C. erfolgt nach einigen Augenblicken die Reaction von selbst, man kann sie ohne Furcht sofort beginnen lassen, wenn man eine einzige glühende Kohle unter das Entwickelungsgefäss bringt oder noch besser, wenn man dasselbe im Wasserbade erwärmt. Die Temperatur soll, nach Millon, 45 bis 50° C. nicht übersteigen, kann aber, nach Schiel, ohne Gefahr etwas erhöht werden, wenn der Hals des Entwickelungsgefässes sich ausserhalb des Wasserbades befindet. Das entweichende Chlorigsäuregas lässt man auf den Boden trockner Flaschen treten, aus denen es die Luft verdrängt, oder man leitet es zur Absorption in Wasser. Soll es getrocknet werden, so lässt man es durch eine Chlorcalciumröhre gehen. Die Operation ist beendet, wenn das Gemenge in dem Entwickelungsgefässe sich entfärbt.

Der Process, welchem die chlorige Säure hierbei ihre Entstehung verdankt, lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

$$2\,KClO_3 + 2\,HNO_3 = 2\,KNO_3 + 2\,HClO_3,$$

dann

$$2\,HClO_3 + As_2O_3 = As_2O_5 + Cl_2O_3 + H_2O.$$

Hiernach macht die Salpetersäure aus dem chlorsauren Kalium zunächst *Chlorsäure* frei und dieser entzieht die arsenige Säure 2 Atom Sauerstoff, indem sie zu Arsensäure wird. Millon erläutert indess den Process auf andere Weise. Die Desoxydation der durch die Salpetersäure frei gemachten Chlorsäure erfolgt nach demselben nicht unmittelbar durch die arsenige Säure, sondern diese wirkt zunächst desoxydirend auf die überschüssig vorhandene Salpetersäure. In Folge dieser Desoxydation der Salpetersäure wird Stickstoffoxyd frei:

$$4\,HNO_3 + 3\,As_2O_3 = 4\,NO + 2\,H_2O + 3\,As_2O_5,$$

das Stickstoffoxyd entzieht nun einem anderen Theile Salpetersäure Sauerstoff, desoxydirt diese zu salpetriger Säure, indem es ebenfalls zu salpetriger Säure wird:

$$2\,HNO_3 + 4\,NO = 3\,N_2O_3 + H_2O$$

und die salpetrige Säure erst entzieht der Chlorsäure Sauerstoff, verwandelt dieselbe in chlorige Säure, indem sie wiederum zu Salpetersäure wird:

$$2\,HClO_3 + N_2O_3 = Cl_2O_3 + 2\,HNO_3.$$

So wiederholt sich fortwährend das Spiel, es findet abwechselnd Desoxydation der Salpetersäure und Reoxydation der salpetrigen Säure statt, so lange noch arsenige Säure vorhanden ist, welche der Salpetersäure Sauerstoff zu entziehen vermag, und so lange sich noch Chlorsäure vorfindet, welche der entstandenen salpetrigen Säure Sauerstoff abgeben kann.

Drückt man die Bildung der salpetrigen Säure durch eine Gleichung aus, so verläuft also der Process in den beiden Phasen:

$$2\,HNO_3 + As_2O_3 = N_2O_3 + H_2O + As_2O_5$$
$$2\,HClO_3 + N_2O_3 = Cl_2O_3 + 2\,HNO_3.$$

Stickstoffoxyd allein wirkt weder auf Chlorsäure noch auf chlorsaures Kalium, die salpetrige Säure aber veranlasst sogleich die Zersetzung beider und die Bildung von chloriger Säure, und so tritt diese Säure immer auf, wenn chlorsaures Kalium mit Salpetersäure zusammengebracht wird unter Umständen, welche die Entstehung von salpetriger Säure gestatten. Löst man z. B. in Salpetersäure von + 40 bis 45° C. chlorsaures Kalium auf und leitet man bei dieser Temperatur Stickstoffoxydgas durch die Lösung, so entweicht Chlorigsäuregas in reichlicher Menge. Bemerkt zu werden verdient aber doch, dass die Chlorsäure durch arsenige Säure und Weinsäure unmittelbar desoxydirt werden kann. Uebergiesst man z. B. ein Gemisch von arseniger Säure und chlorsaurem Kalium mit Schwefelsäure, die mit ihrem halben Volum Wasser verdünnt ist, so bildet sich sofort Chlortrioxyd. Die Entwickelung ist stürmisch aber gefahrlos (Brandau):

$$As_2O_3 + 2KClO_3 + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + As_2O_5 + H_2O + Cl_2O_3.$$

Die Salpetersäure, welche zur Darstellung der chlorigen Säure, nach obigem Verfahren, dienen soll, muss völlig rein sein, frei von Salzsäure und Schwefelsäure, weil diese zur Bildung von Unterchlorsäure und in Folge davon zu starken Erschütterungen Veranlassung geben würden. Arbeitet man genau, wie angegeben, so schreitet die Operation so ruhig vor, wie die Entwickelung von Chlor und von Kohlensäure in einem Gasentbindungsapparate. Zuweilen treten Erschütterungen ein, und diese können selbst den Bruch einer Flasche herbeiführen, aber niemals nehmen diese Erschütterungen den Charakter der heftigen Explosion an, die das Arbeiten mit Unterchlorsäure so gefährlich machen, und jede Gefahr lässt sich leicht dadurch verhüten, dass man den Apparat mit einem doppelt zusammen gelegten Tuche bedeckt.

Anstatt der arsenigen Säure kann man auch Weinsäure anwenden. Das Verhältniss der Materialien ist dann: 1 Thl. Weinsäure, 4 Thle. chlorsaures Kalium, 6 Thle. Salpetersäure, 8 Thle. Wasser (Millon). Man erhält hier die chlorige Säure gemengt mit Kohlensäuregas, was für manche Zwecke ohne Belang ist, so für die Darstellung der wässrigen Lösung und des Baryumsalzes. Als de Vry[1]) heisse Lösungen gleicher Aequivalente chlorsauren Kaliums und Weinsäure vermischte, krystallisirte beim Erkalten ein Doppelsalz von chlorsaurem und weinsaurem Kalium aus, und die Mutterlauge, welche stark sauer reagirte, und welche freie Chlorsäure und Weinsäure enthielt, gab beim Erhitzen eine reichliche Menge Chlorigsäuregas gemengt mit Kohlensäuregas.

Schiel[2]) empfiehlt 2 Thle. chlorsaures Kalium, 0·6 bis 0·8 Thle. Rohrzucker, 3 Thle. Salpetersäure von 1·3 specif. Gewicht, 3 bis 4 Thle. Wasser zur Entwickelung des Gases (kohlensäurehaltigen).

Auch wenn man ein Gemisch gleicher Gewichte von Vitriolöl und Wasser mit Benzol schüttelt und dann mit chlorsaurem Kalium zusammenbringt, entsteht Chlortrioxyd. Die Entwickelung geht schon in der Kälte vor sich, sehr rasch bei einer Temperatur von 30 bis 40°. Bei Anwendung von überschüssigem Benzol wird eine grosse Menge von Chlortrioxyd von diesem zurückgehalten, indem das Benzol verändert wird. Die entstandenen Zersetzungsproducte werden aber bei weiterem Eintragen von chlorsaurem

[1]) Ann. Chem. Pharm. 61, 248. — [2]) Daselbst, 109, 319.

Kalium ebenfalls unter Bildung von Chlortrioxyd oxydirt. Zur Darstellung der chlorigen Säure in dieser Weise löst man nach Carius[1]) 10 Thle. reines Benzol in 100 Thln. Vitriolöl, verdünnt mit 100 Thln. Wasser, setzt nach dem Erkalten 12 Thle. gepulvertes chlorsaures Kalium zu und erhitzt in einem Kolben mit aufgeschliffenem Gasleitungsrohr im Wasserbade auf etwa 50°. Das Gasleitungsrohr ist zu einer Reihe kleiner Kugeln aufgeblasen, die Wasser enthalten, so dass das entweichende Gas durch dieses gewaschen wird. Man leitet das Gas, um es im flüssigen Zustande zu erhalten, in eine unter — 18° erkältete Vorlage und trennt das verdichtete Chlortrioxyd von etwa gebildeten Krystallen von Chlorigsäurehydrat durch Abgiessen. Aus 54 g chlorsaurem Kalium erhält man 5 bis 7 cbcm flüssiges Chlortrioxyd, welche noch durch etwas Wasser und Spuren von Unterchlorsäure und Chlorsäure verunreinigt sind. Erwärmt man die Flüssigkeit durch Einstellen in Wasser von + 5°, so erhält man einen mässig raschen Strom von sehr reinem Chlortrioxyd (Brandau).

Auch wenn man Benzolsulfosäure mit verdünnter Schwefelsäure und chlorsaurem Kalium zusammenbringt, entwickelt sich Chlortrioxyd (Carius), ebenso wenn man auf Naphtalin chlorsaures Kalium und mässig verdünnte Schwefelsäure einwirken lässt (Th. Hermann)[2]).

Chlorigsaures Blei, dessen Bereitung unten folgen wird (Chlorigsäure-Salze), liefert, wenn es in einer Gasentbindungsflasche mit einem Gemische von gleichen Maasstheilen Schwefelsäure und Wasser auf 40 bis 50° C. erwärmt wird, nach Millon sehr reines, nach Brandau sehr unreines Chlortrioxyd.

Das Chlorigsäuregas ist tief grünlich gelb. Sein specif. Gewicht berechnet sich zu 4·10856, Brandau fand es bei 9° zu 4·07, bei 13° zu 4·022. Bei wenig höherer Temperatur ist das specif. Gewicht erheblich niedriger, bei 16° = 3·1678. Millon fand es zu 2·646, Schiel zu 2·603 bis 2·723. Wahrscheinlich war das von diesen Chemikern verwandte Gas mit Chlor verunreinigt. Das Chlortrioxyd riecht dem Unterchlorigsäuregas ähnlich und reizt Kehle und Lungen sehr. In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz verflüssigt es sich und bildet dann eine dunkelrothbraune, sehr dünne Flüssigkeit von 1·33 bis 1·387 specif. Gewicht bei 0°. Diese verflüchtigt sich auch unter 0° rasch und siedet etwas über 0°, die letzten Antheile bei 8°. Millon gelang es früher nicht, das Gas zu condensiren, wahrscheinlich weil das von ihm angewandte Gas zu viel Kohlensäure enthielt.

Das flüssige Chlortrioxyd zersetzt sich beim Aufbewahren, im Dunkeln allmälig, im Sonnenlicht rasch in seine Bestandtheile. Gleichzeitig scheint etwas Chlorsäure zu entstehen. Es explodirt schon wenig über 0° ziemlich leicht; nach Brandau zerschmetterte ein bei 8 bis 10° etwa 20 cm hoch in ein Becherglas fallender Tropfen dasselbe unter heftigem Knall vollständig. Das gasförmige Oxyd zersetzt sich bei 57° C. unter schwacher Explosion in seine Bestandtheile; ist es feucht, so bildet sich dabei auch etwas Ueberchlorsäure. Führt man die Zersetzung in den S. 345 beschriebenen Glaskugeln, die an beiden Seiten zu langen dünnen Spitzen ausgezogen sind, aus, in der Weise, dass man diese Kugeln, nachdem sie mit dem Gase gefüllt und dann zugeschmolzen sind, dem Sonnenlicht aussetzt, so findet man, dass 2 Vol. des Oxyds in 2 Vol. Chlor und

[1]) Ann. Chem. Pharm. **140**, 317. — [2]) Daselbst, **151**, 63.

3 Vol. Sauerstoff zerfallen. Es wird also bei der Vereinigung von Chlor und Sauerstoff zu dieser Verbindung Verdichtung im Verhältniss von 5 : 2 eintreten.

$$Cl_2 = 4{\cdot}90024$$
$$O_3 = 3{\cdot}31689$$
$$\overline{8{\cdot}21713 = 2 \times 4{\cdot}10856.}$$

Das Absorptionsspectrum des Chlortrioxyds zeigt nach Gernez[1]) deutliche Linien nur im Blau und Violett, welche Farben im flüssigen Zustande oder in concentrirter Lösung vollständig absorbirt werden. Lässt man aber in das Lösungsmittel (am besten Chloroform) nur wenige Gasblasen der Säure eintreten, so dass es kaum gefärbt erscheint, so kann man die Absorptionslinien deutlich erkennen.

Beim Zusammentreffen des Gases mit den meisten Nichtmetallen und den diesen nahe stehenden Metallen, so mit Schwefel, Phosphor, Tellur, Arsen findet ebenfalls Detonation statt. Jod absorbirt das Gas, es entstehen Jodsäure und Chlorjod; Brom ist ohne Wirkung auf dasselbe. Auch Kupfer, Blei, Zinn, Antimon, Silber, Zink und Eisen bleiben lange Zeit unverändert, wenn sie fein zertheilt mit dem Gase in Berührung sind. Quecksilber aber absorbirt das Gas ohne Rückstand. Die Oxyde, welche den Sauerstoff nicht sehr lose gebunden enthalten, nehmen das Gas nur sehr langsam auf; mit Silberoxyd zersetzt es sich augenblicklich, es entstehen Chlorid und Chlorsäure-Salz.

Leitet man das Gas über Phosphorpentachlorid (PCl_5), so bildet sich Phosphoroxychlorid und Chlormonoxyd (Spring)[2]):

$$Cl_2O_3 + 2PCl_5 = Cl_2O + 2POCl_3 + 2Cl_2,$$

ebenso gibt Kaliumchlorit und Phosphoroxychlorid Chlormonoxyd:

$$2\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}O_2 + POCl_3 = KPO_3 + KCl + 2\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O.$$

Mit vielen organischen Substanzen, z. B. mit Glycerin, explodirt das Gas.

Was die Constitution des Chlortrioxyds betrifft, so kann man in demselben das Chlor entweder dreiwerthig, oder einwerthig annehmen. Im ersteren Falle ist die Constitution durch die Formel:

$$O = \overset{III}{Cl} - O - \overset{III}{Cl} = O$$

ausgedrückt, d. h. es ist an jedes Atom Chlor ein Atom Sauerstoff gebunden und es sind dann die beiden einwerthigen Gruppen $O = \overset{III}{Cl}$ durch ein Sauerstoffatom zusammengehalten, oder im letzteren durch die Formel

$$\overset{I}{Cl} - O - O - O - \overset{I}{Cl},$$

d. h. die drei Sauerstoffatome sind durch je eine Valenz kettenförmig mit einander verbunden und an die am Ende dieser Kette stehenden Sauerstoffatome ist je ein Atom Chlor hinzugetreten.

[1]) Compt. rend. **74**, 465. — [2]) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1584.

Chlorige Säure, Chlorigsäurehydrat, Formel: $HClO_2 = HO.ClO$. Moleculargewicht = 68·5 (nach Stas 68·288). In 100: Cl = 51·79, O = 46·74, H = 1·47.

Diese Säure ist nur in wässriger Lösung bekannt und entsteht beim Einleiten des Chlortrioxyds in Wasser:

$$Cl_2O_3 + H_2O = 2HClO_2.$$

Das Chlortrioxyd löst sich ziemlich reichlich in Wasser. 1 Volum Wasser absorbirt bei 8·5° und 0·753 m Druck 8·591 Vol. des Gases. Nach Brandau lösen 100 g Wasser bei

8·5°	und	752·9	mm Druck	4·7655	g Cl_2O_3
14°	„	756·3	„ „	5·0117	„ „
21°	„	754·0	„ „	5·4447	„ „
93°	„	760·0	„ „	5·6508	„ „

Die gesättigte Lösung ist gelbroth, die verdünnte grüngelb, einige Blasen des Gases reichen aus 1 Liter Wasser zu färben. Die Lösung erzeugt, auf die Haut gebracht, nach einigen Augenblicken gelbe Flecken und schmeckt brennend. Die chlorige Säure bleicht Indigolösung und Lackmusaufguss, ihr Bleichvermögen im gesättigten Zustande ist mehr als das Zehnfache des Bleichvermögens des gesättigten Chlorwassers. In der Wärme zerfällt die Säure zunächst in Salzsäure und Chlorsäure

$$6HClO_2 = 2HCl + 4HClO_3$$

und die Salzsäure führt weiter einen Theil der chlorigen Säure in Chlor und Wasser über

$$HClO_2 + 3HCl = 2Cl_2 + 2H_2O.$$

Hieraus erklärt es sich auch wahrscheinlich, dass Wasser von 93° mehr Chlortrioxyd aufzunehmen vermag, als solches von 8·5°, während doch sonst die Absorptionsgrösse eines Gases mit wachsender Temperatur abnimmt. Auch im Sonnenlicht erleidet die Lösung die oben angegebene Zersetzung. Im zerstreuten Tageslichte findet dieselbe ebenfalls, wenn auch weit langsamer, statt.

Metalle reagiren auf die wässrige chlorige Säure energischer als auf das Gas. Quecksilber gibt damit Oxychlorid, Kupfer ein Gemenge von Chlorsäure-Salz und Chlorid. Zink und Blei geben anfangs Chloride und Chlorigsäure-Salz, schliesslich Chlorid und Chlorsäure-Salz. Gold, Platin, Antimon wirken nicht darauf. Mit den Alkalien und alkalischen Erden verbindet sich die Säure äusserst langsam zu Salzen (siehe unten). Auf die Salze der Oxyde, welche höherer Oxydation fähig sind, z. B. auf Manganoxydul-, Zinnoxydul-, Eisenoxydul-, Quecksilberoxydul-Salze, wirkt sie oxydirend. Wie sich schon aus der Bereitung ergibt, oxydirt sie aber nicht die arsenige Säure zu Arsensäure, wodurch sie sich von Chlor und unterchloriger Säure unterscheidet. Sie wirkt deshalb entfärbend auf Indigolösung, auch wenn arsenige Säure zugegen ist. Mit schwefliger Säure bildet sie Salzsäure und Schwefelsäure:

$$HClO_2 + 2SO_2 + 2H_2O = HCl + 2SO_4H_2;$$

mit Jodwasserstoffsäure oder angesäuerter Jodkaliumlösung Jod und Salzsäure:

$$HClO_2 + 4JH = HCl + 2J_2 + 2H_2O;$$

mit salpetriger Säure Salzsäure und Salpetersäure:

$$HClO_2 + 2HNO_2 = HCl + 2HNO_3.$$

Auch auf organische Substanzen wirkt die chlorige Säure leicht ein. Nach Carius bildet sich z. B. so aus Benzol Trichlorphenomalsäure $H_3O_3C_6H_4Cl_3O_2$, eine Substanz, welche sich nach neueren Untersuchungen jedoch als Trichlorhydrochinon $C_6H_3Cl_3O_2$ ergeben hat [1]). Gleichzeitig entsteht auch noch Monochlorbenzol C_6H_5Cl und Dichlorchinon $C_6H_2Cl_2O_2$ [2]).

Nach Brandau bildet sich beim Einleiten von Chlortrioxyd in Wasser von 0^0 ein festes Chlorigsäurehydrat. Es scheidet sich in harzartigen Körnern oder Tropfen ab, welche beim Schütteln mit Wasser krystallinisch werden. Nach dem Abpressen bildet das Hydrat eine blätterige, seidenglänzende Masse, welche bei $+ 10^0$ noch nicht schmilzt und sich leicht und ohne Rückstand verflüchtigt. Es enthielt 50·07 bis 67·43 Proc. Wasser [3]).

Die chlorige Säure ist einbasisch, sie bildet also Salze von der Zusammensetzung $MeClO_2$, wenn Me ein einwerthiges Metall bedeutet. Mit den Alkalien und mit Baryt bildet sie auch rothe saure Salze, die aber nicht im festen Zustande bekannt sind.

Die Chlorigsäure-Salze sind zum Theil sehr interessant; die Salze der alkalischen Basen werden direct aus den Basen und der chlorigen Säure dargestellt, oder durch Wechselzersetzung aus chlorigsaurem Baryum und Schwefelsäure-Salzen bereitet, die schwerlöslichen ebenfalls durch Wechselzersetzung erhalten. Bei der Darstellung der Salze der alkalischen Basen zeigt sich die bemerkenswerthe Erscheinung, dass die chemische Vereinigung der Säure und Basen sehr langsam erfolgt. Setzt man nach und nach wässerige chlorige Säure zu Kalilauge, so dass das Kali im Ueberschusse bleibt, so ist eine ganze Stunde erforderlich zur wirklichen chemischen Vereinigung. Obgleich nämlich die Flüssigkeit sogleich farblos wird, so findet man bei näherer Untersuchung doch, dass sich nicht sogleich chlorigsaures Kalium gebildet hat; denn es gibt z. B. salpetersaures Blei damit anfangs einen gelblich weissen Niederschlag, welcher bald braun wird, indem er sich in Superoxyd verwandelt, während die Lösung des chlorigsauren Kaliums gelbe Flittern von chlorigsaurem Blei liefert. Wenn die Säure im Ueberschusse vorhanden ist, oder wenn man mehrmals nach einander davon zu der Kalilösung gibt, bis die Flüssigkeit etwas gefärbt bleibt, so hat man dann chlorigsaures Kalium in derselben. Wird die Lösung langsam, auch im luftleeren Raume neben Schwefelsäure, abgedampft, so erhält man nicht Chlorigsäure-Salz, sondern

[1]) F. Krafft, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 797. Derselbe stellte diese Substanz durch Einwirkung von Kaliumchlorat und verdünnter Schwefelsäure auf Benzol dar und erhielt daneben Dichlorchinon und Trichlorchinon. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **142**, 129.

[3]) Die Formel $Cl_2O_3 + 3H_2O = 2Cl(OH)_3$ verlangte 44·0 Proc. Wasser. Vielleicht liegt daher dieses Hydrat in noch etwas feuchtem Zustande vor.

ein Gemenge von Chlorid und Chlorsäure-Salz: $3\,KClO_2 = KCl + 2\,KClO_3$. Wenn man aber die Lösung rasch über freiem Feuer zur völligen Trockenheit bringt oder bis zum Salzhäutchen verdampft und dann in den luftleeren Raum stellt, so ist die Zersetzung gering und man erhält das Chlorigsäure-Salz rein.

Wie das Kaliumsalz sind das Natrium-, Baryum- und Strontium-Salz zu erhalten. Zur Bereitung der letzteren beiden kann man recht gut das mittelst Weinsäure oder Zucker gewonnene Chlorigsäuregas in die Lösungen der Basen leiten, da die Kohlensäure, mit welcher das Gas in diesem Falle gemengt ist, durch den Baryt und Strontian abgeschieden wird. Die Kohlensäure-Salze der Alkalien und alkalischen Erden widerstehen der Einwirkung der chlorigen Säure, sind also zur Bereitung der Chlorigsäure-Salze nicht brauchbar.

Das chlorigsaure Kalium und -Natrium und das Strontiumsalz zerfliessen. Das trockene Kaliumsalz ändert sich bei 160° C. in chlorsaures Kalium und Chlorkalium um; das Natriumsalz wird auf gleiche Weise bei 250° C., das Baryumsalz bei 235° C., das Strontiumsalz bei 208° C. zersetzt.

Chlorigsaures Blei und -Silber werden durch wechselseitige Zersetzung dargestellt. Gibt man zu einer Lösung des Baryumsalzes, welche am besten einen grossen Ueberschuss von chloriger Säure enthält, eine Lösung von salpetersaurem Blei, unter Vermeidung eines Ueberschusses, so entsteht eine reichliche Ablagerung von schwefelgelben Flittern, welche *chlorigsaures Blei* sind. Das Salz wird bei 126° C. mit einer Art Explosion zerlegt. Durch Schwefelwasserstoff wird es im ersten Augenblicke schwarz, schnell aber wird es wieder weiss durch Oxydation des Schwefelbleies in schwefelsaures Blei. Dass es durch Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, zerlegt wird und Chlorigsäure-Gas ausgibt, ist schon oben erwähnt worden (Seite 359). Bei der Darstellung des Silbersalzes auf diesem Wege muss die Lösung des Alkalisalzes einen Ueberschuss an Alkali enthalten, weil die freie chlorige Säure durch das Silbersalz in Chlorsäure verwandelt werden würde. Der Niederschlag, welchen man erhält, ist dann natürlich ein Gemenge von chlorigsaurem Silber und Silberoxyd; kocht man denselben mit Wasser, so löst sich das erste auf und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in gelben Filtern. Das Silbersalz explodirt bei 105°; mit Schwefelblumen gemengt, bewirkt es Entzündung des Schwefels, wie es auch das Bleisalz thut. Man braucht nur ein Gemenge des Bleisalzes mit Schwefel mit einem Glasstabe zu reiben, um die Entzündung herbeizuführen.

Bis jetzt erleiden weder die chlorige Säure noch ein Salz derselben Anwendung. Schiel empfiehlt, die Lösung der Säure, welche recht beständig ist, anstatt des Chlorwassers zu benutzen und glaubt, dass das Bleisalz für gewisse Zündsätze sehr geeignet sei (siehe chlorigsaures Blei).

Die Zusammensetzung der chlorigen Säure kann durch die Analyse des Bleisalzes gefunden werden. Man zerlegt eine gewogene Menge desselben durch Schwefelsäure und berechnet aus der Menge des schwefelsauren Bleies die Menge des Bleies. Der Versuch zeigt, dass das Salz 60·50 Procent Blei enthält. Zur Bestimmung des Chlors mengt man eine gewogene Menge des Salzes mit dem doppelten Gewichte kohlensauren

Natriums und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel; es entsteht Chlornatrium, welches durch Wasser gelöst wird. Man übersättigt die Lösung mit Salpetersäure, um den vorhandenen Ueberschuss an kohlensaurem Natrium zu zersetzen, und fällt dann das Chlor mit Silberlösung als Chlorsilber, aus welchem die Menge des Chlor berechnet wird. Der Versuch ergibt 20·72 Proc. Chlor. Das Molecül unterchlorigsaures Blei besteht daher aus:

$$\begin{aligned} Pb &= 60{\cdot}50 \\ Cl &= 20{\cdot}72 \\ O &= 18{\cdot}78 \\ \hline & \ 100{\cdot}00 \end{aligned}$$

Das Atomgewicht des Bleies ist nun 207; rechnet man aus, wie viel Chlor mit diesen im obigen Verhältniss verbunden sind, so findet man Cl = 71·05, O = 64·25. Da nun 35·5 und 16 die Atomgewichte von Chlor und Sauerstoff sind, so enthält also das unterchlorigsaure Blei auf 1 Atom Blei 2 Atom Chlor und 4 Atom Sauerstoff, d. h. es hat die Formel $\overset{II}{Pb}Cl_2O_4$, woraus folgt, dass die unterchlorige Säure die Zusammensetzung $HClO_2$ besitzt, da kein Grund vorliegt, die Formel zu verdoppeln. Die Moleculargrösse durch das specif. Gewicht im Dampfzustande zu bestimmen, ist nicht möglich, da, wie schon wiederholt angegeben, reine chlorige Säure im isolirten Zustande nicht bekannt ist.

Die Constitution der chlorigen Säure ist entsprechend der des Chlortrioxyds (S. 360) entweder:

$$O = Cl - O - H$$

oder

$$Cl - O - O - H.$$

Zur Erkennung und Bestimmung der chlorigen Säure. — Die chlorige Säure unterscheidet sich von den ähnlichen, Indigolösung bleichenden Körpern, dem Chlor, der unterchlorigen Säure und der Unterchlorsäure dadurch, dass ihr Bleichvermögen durch arsenige Säure nicht aufgehoben wird. Das Chlorigsäuregas wird durch Erhitzen unter geringer Erschütterung zersetzt, Unterchlorigsäuregas unter heftiger Explosion. Die letztere Säure liefert mit Basen Chlorsäure-Salze und Chlorigsäure-Salze. Die Chlorigsäure-Salze gleichen sehr einem Gemenge von Chlorsäure-Salzen und Chloriden; ein solches Gemenge gibt nämlich bei der Einwirkung stärkerer Säuren ein Gemisch von Chlor und Unterchlorsäure aus, das der chlorigen Säure ähnlich ist. Schwefelsäure, welche mit dem acht- bis zehnfachen Gewichte Wasser verdünnt ist, wirkt indess bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Gemenge von Chlorsäure-Salz und Chlorid, zersetzt aber das Chlorigsäure-Salz. Die quantitative Bestimmung der Säure in den Salzen ist wie die der Chlorsäure (siehe bei dieser).

Unterchlorsäure.

Chlordioxyd, Chlorperoxyd.

Literatur: Stadion, Gilb. Ann. 52, 197 u. 339. — H. Davy, Schw. J. 3, 256; Phil. Trans. 1815, 214; Ann. chim. phys. 1, 76. — Gay-Lussac, Ann. chim. phys. 8, 408. — Soubeiran, Ann. chim. phys. 48, 113. — J. Davy, N. Ed. Phil. J. 17, 49. — Millon, Ann. chim. phys. (3) 7, 298; Ann. Chem. Pharm. 46, 281. — Calvert und Davies, Chem. Soc. J. 11, 193; Ann. Chem. Pharm. 110, 344. — H. L. Cohn, J. pr. Chem. 85, 53. — Pebal, Ann. Chem. 177, 1.

Formel: ClO_2. Moleculargewicht = 67·5 (nach Stas 67·288), specif. Gewicht = 2·33069 (Luft = 1), Volumgewicht = 38·644 (H = 1). In 100: Cl = 52·50, O = 47·50.

Das Chlordioxyd ist ein gelbgrünes Gas, ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher es unter furchtbarer Explosion zersetzt wird, ohne dass man immer die Ursache angeben kann. Es wird von Wasser reichlich aufgenommen, wahrscheinlich unverändert, nicht indem ein Hydrat entsteht. Das Gas sowohl wie die Lösung geben nämlich mit Basen keine Unterchlorsäuresalze, sondern ein Gemenge von Chlorsäure- und Chlorigsäure-Salzen:

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_3 + KClO_2 + H_2O.$$

Unterchlorsäure entsteht neben Ueberchlorsäure bei der Einwirkung von concentrirter oder wenig verdünnter Schwefelsäure auf chlorsaures Kalium. Die aus dem chlorsauren Kalium durch Schwefelsäure zuerst entstehende Chlorsäure zerfällt nämlich sogleich in Ueberchlorsäure, Unterchlorsäure und Wasser:

$$2KClO_3 + 2H_2SO_4 = 2HClO_3 + 2KHSO_4$$
$$6HClO_3 = 2ClO_4 + 2HClO_4 + 2H_2O.$$

Die Bildung der Unterchlorsäure wird also durch die Gesammtgleichung ausgedrückt:

$$6KClO_3 + 6H_2SO_4 = 2HClO_4 + 4ClO_2 + 6KHSO_4 + 2H_2O.$$

Schon Chenevix bemerkte das Auftreten eines gelben Gases und einer gelben Flüssigkeit bei der Destillation von chlorsaurem Kalium mit Schwefelsäure, da aber der Versuch stets mit einer Explosion endete, die den Apparat zertrümmerte, so konnte er weder Gas noch Flüssigkeit weiter untersuchen. Später beschäftigten sich fast gleichzeitig H. Davy und Graf Stadion mit Versuchen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf chlorsaures Kalium, und da es ihnen gelang, das gasförmige Zersetzungsproduct dieser Einwirkung so zu erhalten, dass sich dessen Eigenschaften ermitteln liessen, so werden sie als die Entdecker desselben genannt. Stadion fand dafür aus seinen Versuchen die Formel: Cl_2O_3, hielt es für gebildet aus 2 Vol. Chlorgas und 3 Vol. Sauerstoff und nannte es deshalb dreifach oxygenirtes Chlor. Davy's Versuche ergaben als Producte seiner Zersetzung 2 Vol. Chlorgas auf 4 Vol. Sauerstoffgas, was zu der Formel:

ClO_2 führte. Er nannte es Chloroxyd. Spätere Versuche von Gay-Lussac und Soubeiran und von Millon haben diese letztere Zusammensetzung bestätigt und Millon gelang es, unsere fragliche Verbindung im vollkommen reinen Zustande zu erhalten und die Ursache nachzuweisen, weshalb Stadion abweichende Resultate erhalten hat.

Meistens gab man aber der Unterchlorsäure die doppelte Moleculargrösse, indem man sie, analog dem Chlormonoxyd Cl_2O und dem Chlortrioxyd Cl_2O_3, Cl_2O_4 schrieb. Erst in neuerer Zeit hat Pebal[1]) gezeigt, dass derselben, wenigstens im gasförmigen Zustande (vergl. S. 372), die Molecularformel ClO_2 zukommt.

Die älteren Verfahrungsweisen, mittelst chlorsauren Kaliums und Schwefelsäure möglichst ohne Gefahr Unterchlorsäuregas zu bereiten (sie rühren von Davy, Gay-Lussac und Graf Stadion her), können übergangen werden. Nach Millon[2]) muss man die Schwefelsäure bei sehr erniedrigter Temperatur auf das Salz einwirken lassen. Stellt man die Säure, in einem Platintiegel, in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz, so kann man die Operation mit 30 bis 40 g des chlorsauren Kaliums vornehmen. Das Salz wird fein zerrieben und nach und nach in die erkältete Säure eingetragen. Nach jedem Zusatz rührt man mit einem Glasstabe um. Wenn das Gemenge eine etwas dicke ölige Consistenz angenommen hat, so giesst man es mittelst eines Trichters in einen kleinen Kolben oder einen Ballon, welcher nur bis zum dritten Theile angefüllt werden darf. Man hat sorgfältig zu vermeiden, den Hals des Kolbens da, wo nachher der Kork eingesetzt werden soll, mit dem Gemenge zu benetzen, weil dadurch eine Explosion hervorgerufen werden kann. Von Wichtigkeit ist es, der öligen Consistenz so nahe wie möglich zu kommen, was geschehen wird, wenn man auf 100 g Säure 15 bis 20 g chlorsaures Kalium nimmt. Eine grössere Menge von Schwefelsäure würde unnützerweise fast die ganze Chlorsäure in Chlor und Sauerstoff zerlegen, eine grössere Menge von chlorsaurem Kalium würde einige Zeit nach dem Eingiessen des Gemenges eine Explosion veranlassen, die den Apparat zerschmettert.

Das in den Kolben gebrachte Gemenge besitzt eine sehr dunkelbraunrothe Farbe, stösst an der Luft weissliche Nebel aus, riecht durchdringend und unerträglich. Man stellt den Kolben in ein Wasserbad, erwärmt dies sehr langsam auf + 20° C. und erhöht erst später die Temperatur auf 30 bis 40°. Das auftretende Unterchlorsäuregas ist nie völlig rein, sondern es sind demselben stets Chlorgas und Sauerstoffgas beigemengt. Will man es in kleine Flaschen bringen, so lässt man das Gasleitungsrohr bis auf den Boden derselben gehen; es verdrängt dann allmälig die Luft.

Cohn[3]), der mit der grössten Vorsicht nach Millon's Anweisung arbeitete, konnte nie die Operation zu Ende bringen, ohne dass der Apparat zerschmettert wurde. Er vermied den Kork und arbeitete bei Gaslicht, da organische Stoffe und Tageslicht wesentlichen Einfluss auf die Explosibilität des Gases haben; es gelang ihm dann, das Gas selbst bei 100° C. auszutreiben, ohne dass Explosion eintrat. Man wird also am besten thun, als Entwickelungsgefäss eine Flasche zu benutzen, in deren Hals eine enge Gasleitungsröhre eingeschliffen ist.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **177**, 1. — [2]) J. pr. Chem. **29**, 401. — [3]) J. pr. Chem. **83**, 54.

Nach Jacquelain erhält man das Unterchlorsäuregas ohne Gefahr und ohne dass besondere Aufmerksamkeit nothwendig ist, wenn man reines chlorsaures Kalium in einen Kolben mit geradem und langem Halse bringt, ein Gemisch aus gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser darauf giesst und den bis zur Hälfte des Halses im Wasserbade stehenden Kolben auf 70° C. erwärmt.

Für Zwecke, wo eine Beimengung von Kohlensäuregas ohne Belang ist, also z. B. für die Darstellung einer Lösung, lässt sich Unterchlorsäuregas, nach Calvert und Davies[1]), sehr bequem und völlig gefahrlos durch Erwärmen eines Gemenges von chlorsaurem Kalium und krystallisirter Oxalsäure bereiten. Man mischt, sehr innig, fein zerriebenes chlorsaures Kalium und fein zerriebene krystallisirte Oxalsäure, in dem Verhältnisse von 2 Mol. des ersteren auf 9 Mol. der letzteren (3 : 13 Thle.) und erwärmt das Gemisch in einer Gasentwickelungsflasche im Wasserbade oder Oelbade auf 70° C. Es findet geregelte Entwickelung eines Gemenges von Unterchlorsäuregas und Kohlensäuregas statt, und man erhält $^5/_6$ vom Chlorgehalte des chlorsauren Kaliums als Unterchlorsäure, während $^1/_6$ als Chlorkalium zurückbleibt.

Durch Einwirkung von mässig verdünnter Salzsäure auf chlorsaures Kalium, oder von mässig verdünnter Schwefelsäure auf ein Gemenge von Kaliumchlorat und Chlorkalium oder Chlornatrium entsteht ein gelbgrünes, beim Erhitzen explodirendes Gas, das Euchlorin genannt wird und aus einem Gemenge von Chlor und Unterchlorsäure besteht:

$$2KClO_3 + 4HCl = 2KCl + 2H_2O + 2ClO_2 + Cl_2.$$

Es wird unten ausführlich besprochen werden.

Das Unterchlorsäuregas ist, wie schon gesagt, grüngelb, riecht eigenthümlich, den salpetrigen Dämpfen ähnlich, bei grosser Verdünnung etwas aromatisch, dem gebrannten Zucker ähnlich. Es explodirt beim Erwärmen auf etwa 60° C. oder durch den elektrischen Funken. Im Dunkeln bleibt das Gas unverändert, am Tageslichte und im directen Sonnenlichte zerfällt es, bisweilen allmälig, bisweilen unter Explosion in seine Bestandtheile. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit bildet sich auch etwas Ueberchlorsäure. Auf oxydirbare Körper wirkt es höchst energisch; Schwefel, Phosphor entzünden sich darin und veranlassen Explosion; Quecksilber absorbirt es allmälig.

Die Wirkung auf Phosphor lässt sich ohne Gefahr auf folgende Weise zeigen. Man schüttet einige Gramme krystallisirtes chlorsaures Kalium in ein tiefes Glas, das mit Wasser angefüllt ist. Das Salz sinkt zu Boden, ohne dass eine bedeutende Menge davon gelöst wird. Dann wirft man einige kleine Stückchen Phosphor in das Wasser, und lässt nun concentrirte Schwefelsänre aus einer Trichterröhre oder Pipette mit sehr enger Ausflussöffnung nach und nach zu dem Salze fliessen (Fig. 163, a. f. S.), wodurch unter leichten Erschütterungen das gelbe Gas entwickelt wird. Jede Gasblase entzündet den Phosphor und es zeigt sich unter dem Wasser eine glänzende Verbrennung.

Vermischt man zerriebenes chlorsaures Kalium mit gepulvertem Zucker auf einem Papiere (nicht in einer Reibschale, da auf diese Weise Explosion

[1]) Ann. Chem. Pharm. 90, 344.

erfolgen kann, vergl. bei Chlorsäure), und lässt man dann einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure von einem Glasstabe auf das Gemisch fallen, so erfolgt augenblickliche Verbrennung, indem das entwickelte Unterchlorsäuregas den Zucker entzündet und dieser das ganze Gemisch. Auf diese Weise wirkte die Schwefelsäure bei dem Entzünden der früher üblichen Zündhölzer, an denen sich ein Gemisch von chlorsaurem Kalium, Schwefel und Zucker befand (vergl. bei Chlorsäure).

Fig. 163.



Ein Gemenge von 3 Vol. Unterchlorsäuregas und etwa 8 Vol. (berechnet $7^1/_2$ Vol.) Wasserstoffgas vereinigen sich durch den elektrischen Funken oder durch Platinschwamm unter Explosion zu Wasser und Salzsäure. Brom und Jod werden nicht von der Säure verändert, Quecksilber bewirkt beim Schütteln unter Verpuffung und Lichtentwickelung Zersetzung. Ammoniak bewirkt ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung. Lackmuspapier wird nicht von der trocknen Säure verändert, von der feuchten, ohne geröthet zu werden, zerstört. Das Absorptionsspectrum der Unterchlorsäure ist das nämliche wie das der chlorigen Säure (S. 360).

Das Unterchlorsäuregas kann durch bedeutende Kälte verflüssigt werden. Man lässt es zu dem Zwecke in kleine, an dem einen Ende verschlossene Glasröhren treten, die in einer Kältemischung stehen. Die Röhren müssen häufig gewechselt werden, damit sich nicht mehr als einige Tropfen darin ansammeln, denn die Explosionen des verflüssigten Gases sind beinahe ebenso fürchterlich als die des Chlorstickstoffs. Es ist immer gut, den Apparat mit einem Tuche zu bedecken, um das Umhergeschleudertwerden der Glassplitter zu verhüten, im Falle ein Theil des Apparates zertrümmert werden sollte.

Die flüssige Unterchlorsäure ist rothbraun, ihr specif. Gewicht nach Niemann 1·5. Millon sagt, dass sie bei + 20° C. siede, nach Cohn verdampft aber jeder Tropfen, den man aus der Glasröhre ausgiessen will, wenn nicht die Röhre von der Kältemischung umgeben bleibt. Pebal hat in neuester Zeit den Siedepunkt der Säure durch Bestimmung der Tension des Dampfes zu + 9° festgestellt. Die Tropfen sinken im Wasser unter, schüttelt man sie damit, so tritt lebhafte Gasentwickelung ein und das Wasser färbt sich orangegelb. Bisweilen explodiren die Tropfen beim Untersinken im Wasser und die Flüssigkeit wird theilweise umhergeschleudert. Die flüssige Unterchlorsäure erstarrt im Vacuum in einer Mischung von Aether und Kohlensäure bei 79° zu orangerothen, harten, spröden Krystallen, die dem chromsauren Kalium ähnlich sind und bei — 76° schmelzen [1]).

Die wässrige Lösung der Unterchlorsäure wird durch Einleiten des Gases in Wasser erhalten und dazu eignet sich vortrefflich das gefahrlose

[1]) Faraday, Ann. chim. phys. (3) **15**, 257.

Darstellungsverfahren des Gases von Calvert und Davies (siehe oben). Nach Millon absorbirt 1 Vol. Wasser bei + 4° C. 20 Vol. des Gases; bei niederer Temperatur erstarrt das Wasser. Giesst man eiskaltes Wasser auf flüssige Säure, so bildet sich ein gelbes Hydrat, das nicht geschmolzen werden kann, ohne dass eine beträchtliche Menge von Gas weggeht.

Die wässerige Lösung hat eine gelbe bis orangegelbe Farbe und bleibt im Dunkeln unverändert, im Sonnenlicht, und langsamer im zerstreuten, zersetzt sie sich unter Entwickelung von etwas Chlor und Sauerstoff in Chlorsäure. Durch den galvanischen Strom entsteht unter geringer Entwickelung von Sauerstoff und Chlor am positiven, von mehr Wasserstoff am negativen Pol Ueberchlorsäure. Auf viele Stoffe wirkt die Lösung wie das Gas oxydirend. Schweflige Säure wird zu Schwefelsäure oxydirt, indem 5 Mol. Schwefelsäure auf 2 Mol. Salzsäure gebildet werden:

$$2\,ClO_2 + 5\,SO_2 + 6\,H_2O = 2\,HCl + 5\,SO_4H_2.$$

Aus Jodkalium wird Jod abgeschieden:

$$2\,ClO_2 + 10\,HJ = 2\,HCl + 4\,H_2O + 5\,J_2.$$

Farbstoffe, z. B. Indigolösung, werden entfärbt, auch bei Gegenwart von überschüssiger arseniger Säure.

Kalilösung wirkt auf die wässerige Säure eben so langsam ein, wie auf die Lösung der chlorigen Säure. Sind beide Lösungen concentrirt, so kann durch Temperaturerhöhung Explosion eintreten. Die flüssige Säure explodirt, wenn ein Stück Aetzkali in dieselbe gebracht wird. Wenn auch jede Temperaturerhöhung beim Zusammenbringen der wässerigen Säure und Kalilösung vermieden wird, es entsteht dabei, wie schon gesagt, ein Gemenge von gleichen Aequivalenten chlorigsauren Kaliums und chlorsauren Kaliums. Die Eigenschaft der chlorigen Säure, mit Bleioxyd ein wenig lösliches Salz zu bilden, gestattet leicht die Trennung und quantitative Bestimmung der beiden Säuren in diesem Gemenge. Die Unterchlorsäure-Salze Martin's sind solche Gemenge; er hielt sie für das Bleichende der Bleichsalze.

Wird Unterchlorsäuregas in concentrirte Schwefelsäure geleitet, die auf — 18° C. abgekühlt ist, so nimmt diese das zwanzigfache Volumen von dem Gase auf und färbt sich dabei gelb. Sobald die mit dem Gase gesättigte Säure aus der Kältemischung kommt, ändert sich die gelbe Farbe sofort in Roth um, und es entwickelt sich bei einer Temperatur von 10 bis 15° C., neben unzersetztem Unterchlorsäuregas und Chlorigsäuregas, ein Gemenge von Chlorgas und Sauerstoffgas in dem Verhältnisse von 2 Vol. Chlorgas zu 3 Vol. Sauerstoffgas. Untersucht man den Rückstand, nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, so findet man ausser Schwefelsäure auch Ueberchlorsäure darin. Dies ist die Ursache, weshalb Graf Stadion für das gasförmige Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf chlorsaures Kalium die Formel: Cl_2O_3 fand, es war chlorhaltig, und es leuchtet ein, dass bei der Bereitung der Unterchlorsäure um so mehr Chlorgas gleichzeitig auftreten wird, je mehr Schwefelsäure man zur Zersetzung des chlorsauren Kaliums anwendet (siehe oben).

Die Zusammensetzung der Unterchlorsäure ist neuerdings von Pebal controlirt. Millon bestimmte dieselbe, indem er die wässerige Auflösung der verflüssigten Säure mit Kalilauge neutralisirte und das gebildete chlorigsaure Kalium mit salpetersaurem Blei fällte. Er fand, dass das

chlorigsaure Blei gerade die Hälfte der gesammten Chlormenge der Substanz enthielt. Es ergab sich daraus allerdings die Zusammensetzung

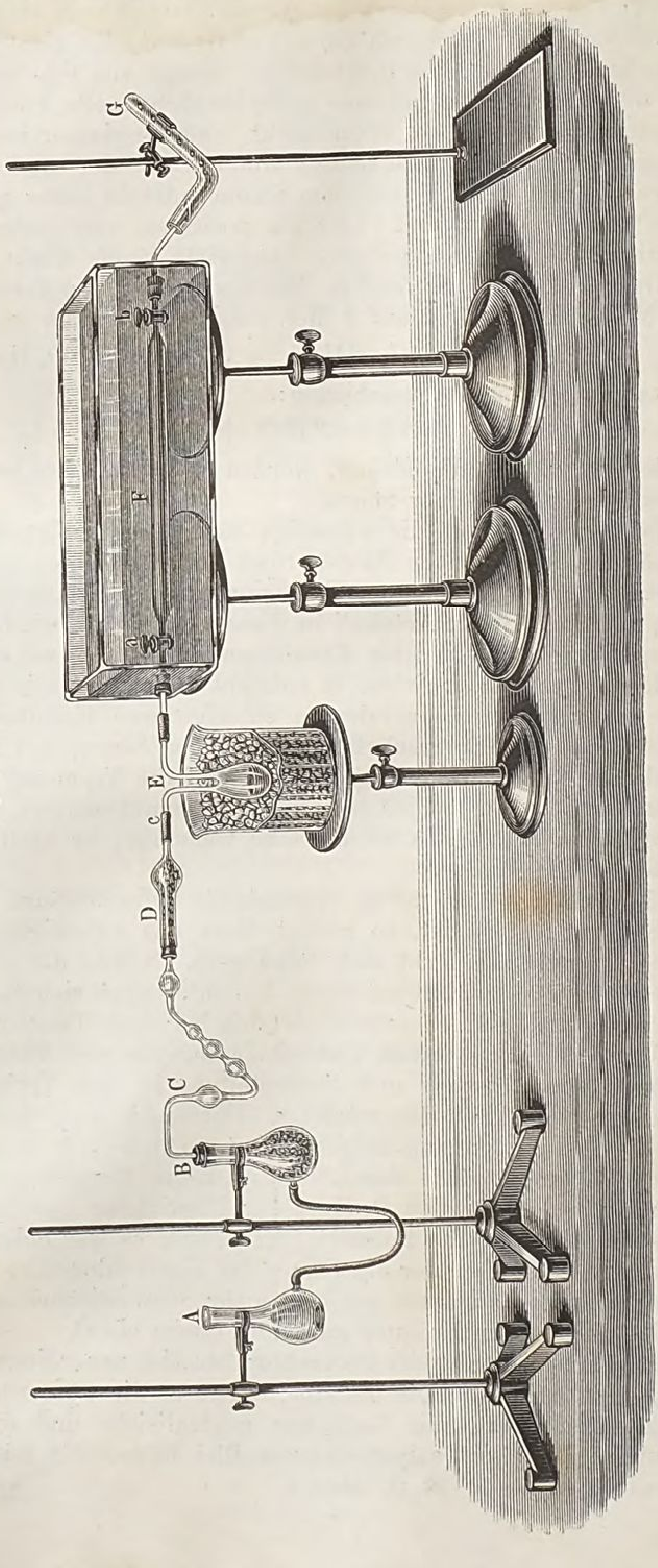


Fig. 164.

Cl_2O_4, aber nur unter der Voraussetzung, dass beim Neutralisiren der Substanz mit Kali ausser chlorigsaurem Kalium nur chlorsaures Kalium entstanden sei. Pebal führte die Analyse des Gases nach einer ähnlichen Methode aus, wie sie Regnault zur Analyse der unterchlorigen Säure (vergl. S. 345) angewandt hatte. Er stellte die Unterchlorsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumchlorat und Kochsalz, also aus Euchlorin, dar und condensirte dieselbe dann in einer Kältemischung aus Schnee und Chlorcalcium. Fig. 164 stellt den von ihm angewandten Apparat dar. Das Kölbchen *B* enthält das Gemisch von Kaliumchlorat (20 Thle.) und Kochsalz (48 Thle.), *A* die Säure (1 Vol. Säure, 2 Vol. Wasser), welche durch Heben des Kölbchens *A* nach Bedarf zu dem Salz in *B* hinzugebracht werden kann. Das entwickelte Gas strömt durch den etwa 2 cbcm Wasser enthaltenden Waschapparat *C* (zur Absorption der Salzsäure) weiter durch das Chlorcalciumrohr *D* und dann in das Condensationskölbchen *E*. Die Entwickelung des Gases beginnt schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur und wird nöthigenfalls durch Annäherung eines mit warmem Wasser gefüllten Gefässes von unten befördert, so dass in der Secunde ungefähr 2 bis 3 Blasen durch den Waschapparat gehen. Nachdem sich etwa 3 cbcm Unterchlorsäure condensirt hatten, wurde das Chlorcalciumrohr *D* entfernt, das Kautschukröhrchen *c* mit einem Glasstöpsel geschlossen und die Kältemischung entfernt. Das sich aus der Flüssigkeit langsam entwickelnde Gas wurde dann so lange durch das an beiden Enden mit wohl eingeschliffenen Glashähnen *a* und *b* versehene Rohr *F* hindurchgeleitet, bis nur Spuren des Gases im Proberöhrchen *G* unabsorbirt blieben. Darauf wurde letzteres entfernt, die beiden Hähne *a* (dieser zuerst) und *b* geschlossen und die Temperatur des Wassers, von welchem *F* umgeben war, und der Luftdruck gemessen. Das Rohr wurde darauf mit feinem Drahtnetz umwickelt, durch vorsichtiges Erwärmen mit einer Glasflamme der Inhalt zur Explosion gebracht und dann durch Einstellen in Wasser von Zimmertemperatur auf diese abgekühlt. Man muss nun das Volum des in dem Rohre eingeschlossenen Gases bei gewöhnlichem Druck bestimmen. Zu dem Zwecke wird es mit einem zweiten, dem ersten ganz gleichen Rohr verbunden, das mit Kochsalzlösung, der etwas Chlorwasser zugesetzt und die schon mehrere Tage mit Luft in Berührung war, gefüllt ist, und in einem gleichfalls mit chlorhaltiger Kochsalzlösung gefüllten Cylinder eingesenkt, wie dies Fig. 165 (a. f. S.) zeigt. Eine solche Kochsalzlösung absorbirt aus mit Sauerstoff verdünntem Chlor nur ausserordentlich geringe Mengen des letzteren. Man öffnet dann die Hähne *a* und *d*, lässt durch den Hahn *b* einen Tropfen Wasser eintreten (um das Gas mit Feuchtigkeit zu sättigen), bringt das Gas durch Heben oder Senken des Rohres unter Atmosphärendruck, notirt den Theilstrich, welcher den Meniscus der Flüssigkeit tangirt, und schliesst den Hahn *a*.

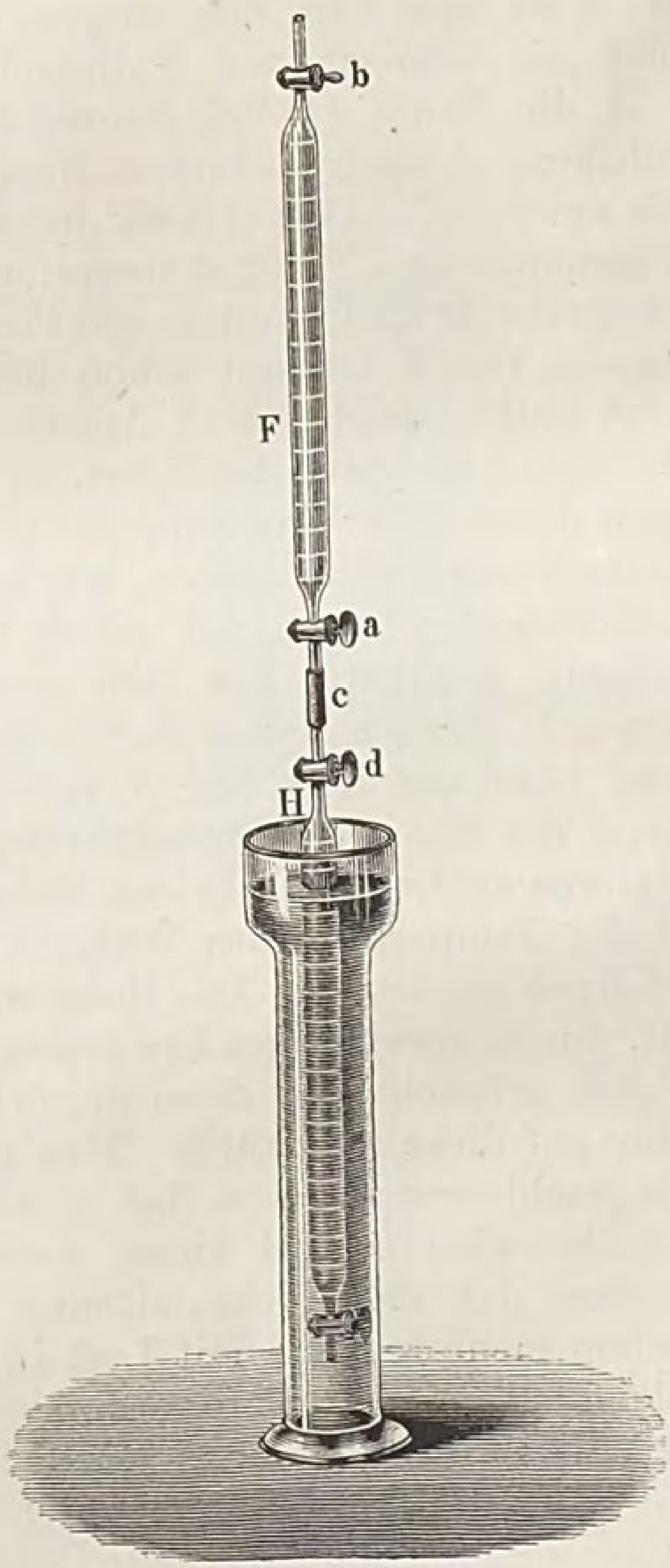
Zur Bestimmung des Sauerstoffs lässt man aus einer Glashahnpipette Jodkaliumlösung eintreten, kühlt, um die durch die Reaction entwickelte Wärme wegzunehmen, mit Wasser von Zimmertemperatur, öffnet den Hahn unter Wasser und verfährt wie oben angegeben. Es wurde so gefunden:

Ausdehnungsverhältniss 23·90 : 36·44 = 2 : 3·05
Verhältniss des Cl-Vol. zum O-Vol. 11·1 : 23·2 = 1 : 2·09
Verhältniss des O-Vol. zur Ausdehnung 24·65 : 12·54 = 1·96 : 1.

2 Vol. Unterchlorsäure geben also 2 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Chlor.

$$\begin{array}{rl} 2 \text{ Vol. O} &= 2{\cdot}21126 \\ 1 \text{ Vol. Cl} &= 2{\cdot}45012 \\ \hline 2 \text{ Vol. Unterchlorsäure} &= 4{\cdot}66138 = 2 \times 2{\cdot}33069. \end{array}$$

Fig. 165.



Danach ist also die Molecularformel der Unterchlorsäure $Cl\,O_2$ und nicht $Cl_2\,O_4$, denn eine solche Verbindung müsste in 2 Vol. Chlor und 4 Volum Sauerstoff zerfallen, d. h. 2 Vol. müssten nach der Zersetzung 6 Vol. geben.

Es ist jedoch durchaus wahrscheinlich, dass die flüssige Unterchlorsäure, oder auch das Gas bei niederer Temperatur aus Molecülen $Cl_2\,O_4$ besteht, die bei höherer Temperatur eine Dissociation erleiden. Es würde dann das Verhalten der Unterchlorsäure ganz der analog zusammengesetzten Untersalpetersäure $N_2\,O_4$, resp. $N\,O_2$ entsprechen, bei welcher diese Verhältnisse näher erörtert werden sollen. Die Unterchlorsäure $Cl_2\,O_4$ würde dann die Constitution

$$Cl\,O_2 - O - Cl\,O$$

haben, d. h. sie bestände aus den beiden einwerthigen Gruppen $Cl\,O_2$ und $Cl\,O$, welche durch ein Sauerstoffatom zusammengehalten würden. Die Unterchlorsäure wäre also ein intermediäres Anhydrid zwischen Chlorsäure- und Chlorigsäureanhydrid.

Chlorsäureanhydrid	$Cl\,O_2 - O - Cl\,O_2$
Unterchlorsäure	$Cl\,O_2 - O - Cl\,O$
Chlorigsäureanhydrid	$Cl\,O - O - Cl\,O.$

Die Bildung von chlorigsaurem und chlorsaurem Salz beim Zusammenkommen mit Basen ist dann leicht erklärlich:

$$Cl\,O_2 - O - Cl\,O + 2\,K\,O\,H = Cl\,O_2 . O\,K + Cl\,O . O\,K + H_2\,O.$$

Euchlorin. Durch Uebergiessen von chlorsaurem Kalium mit dem doppelten Gewichte Salzsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden war, in einer Retorte, und höchst gelindes Erwärmen derselben im Wasserbade, erhielt H. Davy ein Gas, dessen Farbe ungleich

lebhafter als die des Chlors war, sich mehr ins Gelbe neigte, und das er deshalb Euchlorine (von εὐ und χλωρός) nannte. Den Geruch derselben beschreibt er als dem des gebrannten Zuckers ähnlich, und gibt an, dass es schon bei geringer Temperaturerhöhung, oft durch die Wärme der Hand, mit Heftigkeit detonire und in seine Bestandtheile, Chlor und Sauerstoff, zerfalle, und dass Phosphor, brennender Schwefel und eine brennende Kerze es ebenfalls augenblicklich zersetzen. Beigemengtes Chlor lasse sich durch Quecksilber entfernen, welches auf das Euchlorin nicht wirke, und Wasser absorbire das acht- bis zehnfache Volumen desselben. 50 Vol. über Quecksilber zerlegt gaben 60 Vol. eines Gemenges aus 40 Vol. Chlorgas und 20 Vol. Sauerstoffgas. Abgesehen von dem auffallenden Condensationsverhältnisse 6 : 5, entspricht dies Verhältniss der Zersetzungsproducte der Formel: Cl_2O, also der Formel für das Unterchlorigsäureanhydrid. Gay-Lussac und Soubeiran bestätigen dies Verhältniss.

H. Davy bemerkte später, dass beim Zusammentreffen des Euchloringases mit Wasser stets Chlor unabsorbirt zurückblieb und dass die entstandene Lösung im Allgemeinen einer Lösung seines Chloroxyds, so nannte man damals die Unterchlorsäure, glich. Davy erklärte diese Erscheinung aus einer Zersetzung des Euchlorins, und betrachtete dieses als wirkliche chemische Verbindung. Gay-Lussac und Thénard schlossen sich dieser Ansicht an.

Die Meinung, das Euchlorin sei ein Gemenge von Unterchlorsäure und Chlor, wurde hauptsächlich von Soubeiran und von dem Bruder H. Davy's, J. Davy, vertreten. Ersterer stellte durch Absorption des Gases von Wasser und Austreiben des absorbirten Gases durch Erwärmen chlorärmere Gase dar und entzog mit Calomel dem Gase so viel Chlor, dass ein Körper nahezu von der Zusammensetzung der Unterchlorsäure zurückblieb. H. Davy hatte früher gefunden, dass unechtes Blattgold in dem Euchlorin, welchem ungefähr ein Gemenge von 2 Vol. Unterchlorsäuregas und 3 Vol. Chlor, den Volumverhältnissen nach, entsprechen würde, sich nicht entzündet, während dieses stattfindet in einem Gemisch von 2 Vol. atmosphärischer Luft und 1 Vol. Chlor und hieraus einen Schluss zu Gunsten des Euchlorins als chemische Verbindung gezogen. J. Davy bestätigte seines Bruders Beobachtungen, fand aber, dass Chlor, selbst bis zu 50 Proc. dem Euchlorin beigemischt, nur langsam auf unechtes Blattgold und Quecksilber einwirke. Millon stellte dann endgültig fest, dass das Euchlorin ein Gemenge sei. Als er mit einem Kölbchen, in welchem sich ein Gemenge von chlorsaurem Kalium und Salzsäure befand, eine Reihe Uförmiger Röhren in Verbindung setzte, die durch Kältemischung ungleich erkältet wurden, sammelte sich in der ersten Röhre, deren Temperatur 0^0 C. war, Chlorwasserstoffsäure, in der zweiten und dritten, deren Temperatur — 18^0 C. war, eine rothe Flüssigkeit, die im Aeussern ganz der Unterchlorsäure glich, und Chlorgas entwich am Ende des Apparates. Die rothe Flüssigkeit verhielt sich im Allgemeinen wie die Unterchlorsäure. Alkalilösungen wirkten eben so langsam auf dieselbe, wie auf Unterchlorsäure, und als Resultat der Einwirkung ergab sich ein Gemenge von chlorigsaurem Kalium und chlorsaurem Kalium. Das Euchlorin war also ein Gemenge von Chlor und dieser verflüssigten Substanz. Millon glaubte jedoch gewisse Verschiedenheiten zwischen der letzteren und der Unterchlorsäure nachgewiesen zu haben. Sie siedete nach ihm bei 32 und ex-

plodirte erst bei 70°, während er den Siedepunkt der Unterchlorsäure zu 20°, die Zersetzungstemperatur zu 60° gefunden hatte. Auch glaubte er nachgewiesen zu haben, dass bei der Einwirkung von Alkalien nicht ein Gemenge von gleichen Molecülen chlorigsauren und chlorsauren Kaliums, sondern ein Molecül des ersteren und 2 Molecüle des letzteren entständen. Er gab deshalb der Verbindung die Formel Cl_6O_{13} und nannte sie Chlorochlorsäure. Berzelius nannte dieselbe zweifach chlorsaure chlorige Säure, indem $Cl_6O_{13} = 2Cl_2O_5 + Cl_2O_3$ ist. In neuester Zeit zeigte dann aber Pebal, dass diese an und für sich ausserordentlich unwahrscheinliche Formel nicht richtig ist, sondern dass Millon's Chlorochlorsäure nichts weiter als Unterchlorsäure ist. Die Methode der Analyse ist oben ausführlich besprochen worden. Die Analyse von aus Kaliumchlorat, Kochsalz und Schwefelsäure dargestelltem Euchlorin ergab:

Unterchlorsäure .	49·30
Freies Chlor . . .	49·47
	98·77

Das Gas bestand also aus nahezu gleichem Volum von Chlor und Unterchlorsäure.

Ein anderer Versuch ergab:

Unterchlorsäure .	40·36
Freies Chlor . . .	59·54
	99·90

Hier verhielt sich also die Unterchlorsäure zum Chlor ungefähr wie 2 : 3.

Als das Euchlorin theilweise verflüssigt wurde, ergab die Analyse des nicht condensirten Antheils:

Unterchlorsäure .	29·84
Freies Chlor . . .	70·33
	100·17

Nach G. Schacherl[1]) bilden sich bei der primären Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat 2 Vol. Unterchlorsäure und 1 Vol. Chlor:

$$2KClO_3 + 4HCl = 2ClO_2 + Cl_2 + 2KCl + 2H_2O.$$

Das meistens beobachtete Auftreten von mehr Chlor im Verhältniss zur Unterchlorsäure rührt nach ihm nur von einer secundären Einwirkung der Salzsäure auf bereits gebildete Unterchlorsäure her. Reines Chlor konnte auch bei grossem Ueberschuss von Salzsäure resp. Chlormetall niemals erhalten werden.

[1]) Ann. Chem. **182**, 193.

Chlorsäure.

Literatur: Vauquelin, Ann. chim. phys. **95**, 91; Gilb. Ann. **52**, 295. — Serullas, Ann. chim. phys. (2) **45**, 204 u. 270. — Kämmerer, Pogg. Ann. **138**, 390.

Formel des Anhydrids $Cl_2O_5 = ClO_2 . O . ClO_2$. Moleculargewicht $= 151$ (nach Stas 150·536). In 100: Cl = 46·99, O = 53·51. Formel des Hydrats $HClO_3 = ClO_2 . OH$. Moleculargewicht = 84·5 (nach Stas 84·248). In 100: H = 1·19, Cl = 41·98, O = 56·83.

Das Anhydrid der Chlorsäure ist nicht bekannt, das Hydrat nur in Lösungen. Die dem Hydrat entsprechenden Salze, die Chlorate, sind beständige, wohl charakterisirte Verbindungen.

Berthollet entdeckte das chlorsaure Kalium, als er Chlorgas auf Kalilauge einwirken liess. Das Salz wurde nach der damals geltenden Ansicht über die Natur des Chlors für das Salz einer Säure gehalten, welche reicher an Sauerstoff sei, als die oxydirte Salzsäure (das Chlor) und deshalb überoxydirt salzsaures Kali genannt. Später gelang es Gay-Lussac, die Säure aus dem Salze abzuscheiden; er gab derselben, der Chlortheorie gemäss, den Namen Chlorinsäure und bestimmte das Verhältniss zwischen Chlor und Sauerstoff in derselben.

Leitet man in heisse Kalilauge (Lösung von Kalihydrat) Chlorgas, so lange dies noch aufgenommen wird (das Gas wird sehr begierig absorbirt und die Flüssigkeit erhitzt sich bis fast zum Sieden in Folge der Wärmeentwickelung durch den chemischen Process), und lässt man die Flüssigkeit dann erkalten, so krystallisirt aus derselben chlorsaures Kalium in glänzenden Tafeln, und die Mutterlauge enthält Chlorkalium, natürlich neben dem Antheile des Chlorsäure-Salzes, welcher gelöst blieb, nicht auskrystallisirte. Während also beim Einleiten von Chlorgas in kalte Kalilauge Chlorkalium und unterchlorigsaures Kalium entstehen (Seite 346), werden Chlorkalium und chlorsaures Kalium gebildet, wenn die Kalilauge heiss ist. Man erinnere sich, dass Unterchlorigsäure-Salze in höherer Temperatur nicht bestehen, also auch nicht entstehen können.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$6KOH + 6Cl = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O.$$

Um sich dieselbe zu veranschaulichen, setzen wir $2KOH = K_2O + H_2O$ und lassen $3K_2O$ mit 6 Cl in Wechselwirkung treten, da ja die drei Molecüle Wasser austreten, also auch (scheinbar) nicht mitwirken. Es werden dann einfach 5 Atome Kalium in den $3K_2O$ durch 1 Atom Chlor ersetzt und diese 5 Atome Kalium verbinden sich mit den übrig bleibenden 5 Atomen Chlor:

$$\left.\begin{matrix}K_5\\K\end{matrix}\right\}O_3 + \begin{matrix}Cl_5\\Cl\end{matrix} = \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\}O_3 + \begin{matrix}Cl_5\\K_5\end{matrix}$$

$$3K_2O + 3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl.$$

Anstatt der Lösung von Kalihydrat (Kalilauge) kann auch eine Lösung von kohlensaurem Kalium genommen werden, in welchem Falle Kohlensäure entweicht:

$$3 K_2CO_3 + 6 Cl = KClO_3 + 5 KCl + 3 CO_2.$$

In gleicher Weise wie auf heisse Kalilauge wirkt Chlorgas auf heisse Lösungen alkalischer Basen überhaupt, so auf Natronlauge, Barytlösung, Kalkmilch, aber da hier die Trennung der gleichzeitig entstehenden Chloride und Chlorsäure-Salze durch Krystallisation nicht möglich ist, weil beide ziemlich gleich löslich sind, so ist das, so leicht durch Umkrystallisiren rein zu erhaltende chlorsaure Kalium der Ausgangspunkt für andere Chlorsäure-Salze und die Säure selbst.

Gibt man der, durch Einleiten von Chlorgas in heisse Kalkmilch entstandenen Lösung von 5 Aeq. Chlorcalcium und 1 Aeq. chlorsaurem Calcium 1 Aeq. Chlorkalium hinzu, so setzt sich beim Erkalten der Lösung dies Salz mit dem chlorsauren Calcium um, zu chlorsaurem Kalium, das auskrystallisirt, und Chlorcalcium, das in Lösung bleibt ($Ca(ClO_3)_2$ und $2 KCl$ geben $2 KClO_3$ und $CaCl_2$). Dies ist der billigste Weg zur Darstellung des chlorsauren Kaliums und auf demselben wird es fabrikmässig gewonnen.

Da Unterchlorigsäure-Salze in Lösungen Zersetzung erleiden unter Bildung von Chlorsäure-Salzen, wenn man Chlorgas durch die Lösungen leitet oder sie erhitzt, so resultirt begreiflich auch chlorsaures Kalium (neben Chlorkalium), wenn man anhaltend genug Chlorgas in kalte Kalilauge leitet, und die in Folge des chemischen Processes eintretende Temperaturerhöhung nicht mässigt, ja schliesslich die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Das anfangs entstehende unterchlorigsaure Kalium wird dann theils durch die oxydirende Wirkung des Chlors (in Folge von Wasserzersetzung), theils durch die hohe Temperatur in chlorsaures Kalium verwandelt. Auch Lösungen von kohlensaurem Kalium geben unter diesen Umständen chlorsaures Kalium, nur ist dann der Process noch verwickelter, weil hier anfangs freie unterchlorige Säure in die Lösung kommt.

Die Chlorsäure ist nicht flüchtig, nicht destillirbar, sondern wird in höherer Temperatur zersetzt; sie kann deshalb nicht durch Destillation des chlorsauren Kaliums mit einer stärkeren Säure bereitet werden, sondern man muss zur Darstellung einer Lösung derselben aus einer Lösung von chlorsaurem Baryum durch Schwefelsäure das Baryum ausfällen:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = 2 HClO_3 + BaSO_4.$$

Es ist also zunächst aus dem chlorsauren Kalium chlorsaures Baryum darzustellen. Böttger empfiehlt dazu das folgende Verfahren. Man löst 7 Thle. krystallisirtes kohlensaures Natrium und $7^1/_2$ Thle. Weinsäure in 24 Thln. Wasser bei Siedhitze und gibt zu dieser siedend heissen Lösung von zweifach weinsaurem Natrium eine ebenfalls siedend heisse Lösung von 6 Thln. chlorsaurem Kalium in 16 Thln. Wasser. Nach dem Umrühren nimmt man die Flüssigkeit vom Feuer und lässt sie erkalten, damit sich der durch Wechselzersetzung entstandene Weinstein (zweifach weinsaures Kalium) ausscheidet, während chlorsaures Natrium in Lösung bleibt. Man filtrirt die Lösung ab, setzt ihr eine höchstens auf + 55° erwärmte Lösung von 6 Thln. Oxalsäure in 18 Thln. Wasser hinzu, rührt tüchtig

durch und bringt sie dann nach dem Erkalten in eine Kältemischung aus Glaubersalz und Salzsäure, damit sich das entstandene oxalsaure Natrium möglichst vollständig ausscheide. Die davon abgegossene Flüssigkeit ist eine nicht völlig reine Lösung von Chlorsäure, sie gibt, mit frisch gefälltem kohlensauren Baryum in der Kälte neutralisirt, eine Lösung von chlorsaurem Baryum, aus welcher durch Verdampfen schöne Krystalle des Salzes erhalten werden. — Wittstein empfiehlt, 3 Thle. krystallisirtes schwefelsaures Ammonium und 3 Thle. chlorsaures Kalium in einer Porzellanschale in 15 Thln. heissen Wassers zu lösen, die Lösung unter beständigem Umrühren, im Wasserbade zur Consistenz eines dünnen Breies zu verdampfen, diesen einen Tag lang in gelinder Wärme mit 80-procentigem Weingeist zu behandeln, welcher das durch Wechselzersetzung entstandene chlorsaure Ammonium löst, schwefelsaures Kalium ungelöst lässt, und die Lösung, nachdem der Weingeist abdestillirt worden, durch Aetzbaryt zu zersetzen. Es entsteht, unter Entwickelung von Ammoniak, eine Lösung von chlorsaurem Baryum, aus welcher, nach hinreichender Concentrirung, das Salz krystallisirt.

Zu der Lösung des auf die eine oder andere Weise erhaltenen chlorsauren Baryums gibt man, nach und nach, verdünnte Schwefelsäure in kleinen Antheilen, bis zur vollständigen Fällung des Baryums, unter möglichster Vermeidung jedes Ueberschusses von Schwefelsäure. Die vom schwefelsauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit, welche weder durch Barytwasser noch durch Schwefelsäure getrübt werden darf, concentrirt man dann durch Verdampfen bei einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur (Gay-Lussac) oder besser im Vacuum über Schwefelsäure. Zweckmässig berechnet man vorher aus dem Gewichte des chlorsauren Baryums die zur Zersetzung desselben wenigstens annähernd erforderliche Menge von Schwefelsäure. Das chlorsaure Baryum hat die Zusammensetzung $Ba(ClO_3)_2 + H_2O$, sein Moleculargewicht ist also 322. Ein Molecül desselben erfordert ein Molecül Schwefelsäure (98) oder eine entsprechende Menge einer verdünnten Säure, also z. B. 108·8 englische Schwefelsäure von 90 Proc. 100 Thle. chlorsaures Baryum erfordern also 33·8 Thle. Schwefelsäure der genannten Concentration.

Da sich aus löslichen Kaliumsalzen das Kalium durch Kieselflusssäure als Kieselfluorkalium fällen lässt, so kann das chlorsaure Kalium auch unmittelbar zur Bereitung einer Lösung von Chlorsäure verwandt werden. Man gibt zu einer heissen Lösung des Salzes Kieselflusssäure im Ueberschusse; Kieselfluorkalium scheidet sich als durchscheinender, irisirender Niederschlag aus. Die nach dem Erkalten von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist eine Lösung von Chlorsäure und der überschüssig zugesetzten Kieselflusssäure. Wird diese Lösung in gelinder 30° C. nicht übersteigender Wärme, oder noch besser unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure und Kalk, verdampft, so geht die Kieselflusssäure fort und es bleibt eine concentrirte Lösung von Chlorsäure zurück. Es wird für zweckmässig erachtet, der verdampfenden Säure etwas fein zertheilte Kieselsäure zuzusetzen, wie man sie bei der Analyse der Silicate oder bei der Bereitung der Kieselflusssäure erhält. Bleibt von dieser Kieselsäure etwas zurück, so giesst man die Chlorsäure davon ab. — Man kann auch die kieselflusssäurehaltige Chlorsäure erst zur Darstellung von chlorsaurem Baryum benutzen, sie nämlich mit kohlensaurem

Baryum neutralisiren, wobei die Kieselflusssäure, in Folge der Bildung von unlöslichem Kieselfluorbaryum, entfernt wird, und die Lösung zur Krystallisation verdampfen.

Die concentrirte wässrige Lösung der Chlorsäure (des Chlorsäurehydrats) ist etwas dickflüssig, farblos, geruchlos, von stark saurem Geschmacke. Nach Vauquelin riecht sie beim Erwärmen stechend, der Salpetersäure ähnlich. Sie hat nach Kämmerer[1]) (durch Verdunsten der verdünnten Lösung im Vacuum über Schwefelsäure erhalten) die Zusammensetzung $HClO_3 + 7H_2O$, ihr specifisches Gewicht ist bei 14·2° = 1·282. Lässt man die Lösung noch länger im Vacuum über Schwefelsäure stehen, so kommt plötzlich ein Punkt der Concentration, bei dem stürmische Gasentwickelung eintritt. Dann hat die Flüssigkeit die Zusammensetzung $2HClO_3 + 9H_2O$. Diese Hydrate werden bei — 20° zähflüssig, ohne jedoch ganz oder theilweise zur Erstarrung gebracht werden zu können.

Beim Erhitzen über 40° werden die Lösungen der Chlorsäure zersetzt, in einer Retorte erhitzt, geben sie anfangs Wasser, dann ein Gemenge von Chlorgas und Sauerstoffgas und Ueberchlorsäurehydrat:

$$4HClO_3 = Cl_2 + 3O + 2HClO_4 + H_2O.$$

Bei der Elektrolyse bildet sich zuerst unterchlorige Säure, dann Chlor[2]).

Die Säure röthet Lackmuspapier zuerst, bleicht es aber alsdann und wenn sie sehr concentrirt ist, entzündet sich das Papier bisweilen beim Trocknen, eben so Leinwand, die man mit der concentrirten Säure benetzt hat und in gelinder Wärme trocknet.

Zink und Eisen werden von der verdünnten Säure unter Entwickelung von Wasserstoffgas gelöst; Jod wird durch die Säure zu Jodsäure oxydirt.

Sauerstoffverbindungen, welche höherer Oxydation fähig sind, werden durch die Säure höher oxydirt; schweflige Säure und phosphorige Säure z. B. werden in Schwefelsäure und Phosphorsäure verwandelt, indem gleichzeitig Chlorwasserstoffsäure gebildet oder Chlor frei wird:

$$3SO_3H_2 + HClO_3 = 3SO_4H_2 + HCl$$

oder

$$5SO_3H_2 + 2HClO_3 = 5SO_4H_2 + Cl_2 + H_2O.$$

Mit Chlorwasserstoffsäure setzt sich die Säure zu Chlor und Wasser um, wie die unterchlorige Säure:

$$HClO_3 + 5HCl = 3H_2O + 3Cl_2.$$

Mit Schwefelwasserstoff zersetzt sich die Säure ebenfalls; es entstehen Wasser, Chlorwasserstoffsäure und freier Schwefel, letzterer wird aber durch überschüssige Säure allmälig zu Schwefelsäure oxydirt:

$$3H_2S + HClO_3 = 3H_2O + HCl + 3S$$
$$S + HClO_3 + H_2O = SO_4H_2 + HCl.$$

Beim Zerfallen der Chlorsäure in wässriger Lösung wird Wärme entwickelt, also muss zu der Bildung derselben Wärme verbraucht werden

[1]) Pogg. Ann. **138**, 390. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **110**, 257.

und zwar nach den Berechnungen von Thomsen[1]) für Cl_2, O_5, Aq, d. h. für die Bildung eines Molecüls Chlorsäureanhydrid aus den Elementen, Vereinigung desselben mit Wasser zu Hydrat und Lösen des letzteren in dem überschüssigen Wasser 20480 (nach Berthelot[2]) 25000) Wärmeeinheiten. Zur Bildung von Chlorsäureanhydrid Cl_2O_5 würde eine noch viel grössere Menge von Wärme nöthig sein, da bei der Vereinigung eines Anhydrids mit Wasser Wärme frei wird (vergl. Seite 341). Bei der Bildung von Chlorsäure $HClO_3$ aus den einzelnen Elementen und Lösung der Säure in Wasser würden 23940 (nach Berthelot[2]) 22500) Wärmeeinheiten pro Molecül entwickelt, bei Bildung derselben aus wässeriger Salzsäure und Sauerstoff (HCl, Aq, O_3) 15380 (nach Berthelot 16800) Wärmeeinheiten pro Molecül verbraucht werden. Diese Wärmeverhältnisse stehen durchaus mit dem Verhalten der Chlorsäure, vor allem mit ihrer leichten Zersetzbarkeit und ihrem Oxydationsvermögen im Einklang und erklären dasselbe.

Die Chlorsäure ist einbasisch, ihre Salze haben also die Zusammensetzung $MeClO_3$, wenn Me ein einwerthiges Metall bedeutet. Sie sind, wie die Salpetersäure-Salze, alle in Wasser löslich; es gibt kein Fällungs-Reagens für die Säure. Die Lösungen wirken nicht bleichend, werden aber durch Zusatz einer geringen Menge schwefliger Säure bleichend. Das Kaliumsalz ist das am wenigsten lösliche und krystallisirt sehr gut; auch das Baryumsalz, Bleisalz und Silbersalz können in schönen Krystallen erhalten werden; das Calciumsalz und Magnesiumsalz sind zerfliesslich. Die Bereitung des Kaliumsalzes und Baryumsalzes ist oben angegeben worden, die übrigen Salze werden direct aus der Säure und den Basen oder deren Kohlensäure-Salzen dargestellt, oder durch Wechselzersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure-Salzen erhalten.

Der Sauerstoff ist in den Chlorsäure-Salzen sehr lose gebunden, sie geben denselben in höherer Temperatur sehr leicht an oxydirbare Körper ab. Die schmelzbaren Salze detoniren, mit brennbaren Körpern gemengt, durch Schlag und Reiben und beim Erhitzen sehr heftig. Reibt man z. B. ein wenig (einige Centigramme) chlorsaures Kalium mit etwas Schwefel in einer Reibschale, so treten von hellem Knall begleitete Explosionen ein und bisweilen wird die Reibschale zertrümmert. Besonders leicht wird ein Gemisch aus 3 Thln. chlorsaurem Kalium und 1 Thl. Schwefelantimon durch Stoss oder Reiben entzündet. Niemals darf man deshalb ein Chlorsäure-Salz mit brennbaren Körpern durch Reiben vermengen.

Bei der Neutralisation der Chlorsäure durch Natron oder durch Kali in verdünnter Lösung werden pro Molecül 13760 Wärmeeinheiten entwickelt (Thomsen)[3]). Bei der Bildung des chlorsauren Kaliums aus Chlorkalium und Sauerstoff würden 9760 (nach Berthelot 11000) Wärmeeinheiten pro Molecül verbraucht, bei der Bildung aus den einzelnen Elementen (Cl, O_3, K) 95800 (nach Berthelot 94600) Wärmeeinheiten entwickelt werden. Die Auflösungswärme des chlorsauren Kaliums beträgt — 10040 Wärmeeinheiten (Thomsen)[4]).

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533. — [2]) Ann. chim. phys. (5) **10**, 377. — [3]) Pogg. Ann. **143**, 497; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1871, 308; 1873, 1533. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533.

Schwefelsäure entwickelt aus Chlorsäure-Salzen, wie wir vorhin gesehen haben, gelbes Unterchlorsäuregas. Lässt man auf ein Gemenge von chlorsaurem Kalium und Zucker mittelst eines Glasstabes einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure fallen, so brennt das Gemenge lebhaft mit heller Flamme ab. Auch Salpetersäure und Salzsäure wirken zersetzend auf Chlorsäure-Salze.

Beim Erhitzen bis zum Rothglühen geben die Chlorsäure-Salze Sauerstoffgas aus und es hinterbleibt Chlormetall.

Die Chlorsäure erleidet keine Verwendung, ausser zur Bereitung von Salzen. Chlorsaures Kalium ist ein in der Feuerwerkerei zu Buntfeuern häufig benutztes Salz; auch chlorsaurer Baryum dient dazu. Das Gemisch von chlorsaurem Kalium und Schwefelantimon dient zu Frictionszündern und zu Zündspiegeln. Dem Chemiker ist das chlorsaure Kalium ein Material für die Gewinnung von Sauerstoffgas und er benutzt es, mit Salzsäure, als kräftiges Oxydationsmittel. Früher wurde das Salz in grosser Menge zur Bereitung der Zündhölzchen verbraucht, welche man durch Eintauchen in concentrirte Schwefelsäure entzündete (vgl. auch bei chlorsaurem Kalium und bei Unterchlorsäure) [1]).

Die Zusammensetzung der Chlorsäure ergibt sich aus der des chlorsauren Kaliums und chlorsauren Silbers. Nach Stas gibt das erstere Salz beim Glühen 39·1572 Procent Sauerstoff und hinterlässt 60·8428 Procent Chlorkalium. Dividirt man diese Zahlen durch die Atom-, resp. Moleculargewichte, so erhält man:

$$\frac{39{\cdot}1572}{15{\cdot}96} = 2{\cdot}4534$$

$$\frac{60{\cdot}8428}{74{\cdot}40} = 0{\cdot}8177.$$

Es ist aber $3 \times 0{\cdot}8177 = 2{\cdot}4531$, d. h. diese Zahlen stehen genau im Verhältniss von 3 : 1 oder Kaliumchlorat hat die Zusammensetzung $KClO_3$. Die Analyse des chlorsauren Silbers ergab nach Stas:

Chlor . . .	= 18·5257
Sauerstoff. .	= 25·0795
Silber . . .	= 56·3948
	100·0000

Dividirt man wieder mit den betreffenden Atomgewichten, so erhält man:

$$\frac{18{\cdot}5275}{35{\cdot}37} = 0{\cdot}5238$$

$$\frac{25{\cdot}0795}{15{\cdot}96} = 1{\cdot}5714$$

$$\frac{56{\cdot}3948}{107{\cdot}66} = 0{\cdot}5238$$

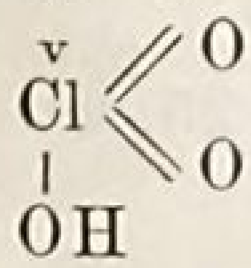
$$0{\cdot}5238 : 1{\cdot}5714 : 0{\cdot}5238 = 1 : 3 : 1.$$

[1]) Bezüglich der Verwendung von Chlorsäure statt Salpetersäure im Bunsen'schen Element siehe Ann. chim. phys. (4) 25, 289.

Das Verhältniss zwischen der Anzahl der Atome ist also 1 : 3 : 1 oder Silberchlorat hat die Zusammensetzung $AgClO_3$.

Bei der Constitution der Chlorsäure kann man, wie bei der der chlorigen Säure, entweder das Chlor einwerthig annehmen und die Sauerstoffatome eine Kette bilden lassen, oder es als mehrwerthig, hier als fünfwerthig betrachten:

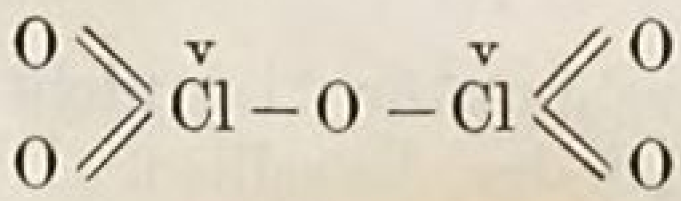
$$Cl - O - O - OH$$



Das Anhydrid ist dann constituirt

$$Cl - O - O - O - O - O - Cl$$

oder



Wie dem auch sei, jedenfalls ist in dem Hydrat ein Atom Sauerstoff an Wasserstoff gebunden, d. h. die Chlorsäure hat die Formel $ClO_2 . OH$ und das Anhydrid $ClO_2 - O - ClO_2$.

Zur Erkennung und Bestimmung der Chlorsäure. — Freie Chlorsäure (Chlorsäurehydrat) ist durch das oben angegebene Verhalten leicht zu erkennen. Die Lösung ist farblos, reagirt sauer, bleicht Lackmuspapier nicht sogleich, entfärbt sehr verdünnte Indigolösung nicht, wohl aber auf Zusatz von ein wenig schwefliger Säure (es wird Chlor frei), auch auf Zusatz von Salzsäure, scheidet aus Jodkalium nicht sogleich Jod ab, gibt beim Erhitzen Chlor aus u. s. w. Mit kohlensaurem Kalium in der Wärme neutralisirt, krystallisiren beim Erkalten glänzende Tafeln von chlorsaurem Kalium aus, wenn sie nicht zu verdünnt ist. In Bezug auf das Verhalten gegen Indigolösung mag bemerkt werden, dass Salpetersäure in der Kälte nicht entfärbend auf diese wirkt, schweflige Säure allein sehr langsam, und dass Chlor, unterchlorige Säure und chlorige Säure sogleich entfärben, ohne Zusatz von schwefliger Säure (Frambert). — Die Salze der Chlorsäure gleichen am meisten den Ueberchlorsäure-Salzen, sie geben beim Erhitzen Sauerstoff aus, hinterlassen Chlorid. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus ihnen ein gelbes Gas, die Säure färbt sich gelb oder braungelb und es zeigt sich der Geruch nach Unterchlorsäure. Färbt man ihre Lösungen durch Indigolösung blassblau, so tritt auf vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure Entfärbung ein. Ueberhaupt geben begreiflich die Lösungen der Salze, wenn man sie mit etwas verdünnter Schwefelsäure ansäuert, die Reactionen der freien Säure. Die Indigolösung enthält Schwefelsäure.

Ueberchlorsäure.

Perchlorsäure.

Literatur: Stadion, Gilb. Ann. **52**, 197 u. 339. — Serullas, Ann. chim. phys. (2) **45**, 270; Pogg. Ann. **21**, 164; Ann. chim. phys. **46**, 294, 297 u. 323; Pogg. Ann. **22**, 289. — Mitscherlich, Pogg. Ann. **25**, 298. — H. E. Roscoe, Ann. Chem. Pharm. **121**, 346.

Formel des Anhydrids $Cl_2O_7 = ClO_3 - O - ClO_3$. Moleculargewicht = 183 (nach Stas 182·456). In 100: Cl = 38·77, O = 61·23. — Formel des Hydrats $HClO_4 = ClO_3 . OH$. Moleculargewicht 100·5 (nach Stas 100·208). In 100: H = 1·00, Cl = 35·30, O = 63·70.

Die wasserfreie Ueberchlorsäure ist nicht bekannt, man kennt aber das Hydrat der Säure und Salze derselben. Die Ueberchlorsäure zeichnet sich durch grosse Beständigkeit in ihrer Lösung aus und lässt sich destilliren; dadurch unterscheidet sie sich wesentlich von der so leicht zersetzbaren Chlorsäure. Sie vermag sich noch mit 1 und mit 2 Molecülen Wasser zu den Verbindungen H_3ClO_5 und H_5ClO_6 zu vereinigen.

Die Ueberchlorsäure wurde vom Grafen Stadion entdeckt; er nahm die Entstehung ihres Kaliumsalzes bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf chlorsaures Kalium wahr. Trägt man chlorsaures Kalium, als feines Pulver und gut getrocknet, in sehr kleinen Antheilen in concentrirte Schwefelsäure, die man in einer offenen Schale sehr gelinde erwärmt, so zerfällt das entstehende Chlorsäurehydrat sogleich in Ueberchlorsäure und Unterchlorsäure:

$$6HClO_3 = 2HClO_4 + 2Cl_2O_4 + 2H_2O$$

oder wenn man die Reaction sich zwischen den (hypothetischen) Anhydriden vollziehen lässt:

$$3Cl_2O_5 = 2Cl_2O_4 + Cl_2O_7.$$

Die Unterchlorsäure entweicht theils unzersetzt als gelbes Gas, theils wird sie in Sauerstoff, chlorige Säure und auch Ueberchlorsäure zersetzt. Der Rückstand ist ein Gemenge von Schwefelsäure, zweifach schwefelsaurem Kalium und überchlorsaurem Kalium. Behandelt man ihn mit kaltem Wasser, so lässt dies das schwer lösliche überchlorsaure Kalium ungelöst und dies kann dann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten werden.

Dies Verfahren der Darstellung von überchlorsaurem Kalium, des Salzes, welches zur Bereitung der Säure dient, ist gefährlich, erfordert die grösste Vorsicht, weil die dabei auftretende Unterchlorsäure eine höchst leicht und heftig explodirende Verbindung ist. Es hat jetzt nur noch wegen der entstehenden Unterchlorsäure Interesse (siehe Unterchlorsäure); es sind bequemere Wege zur Darstellung von überchlorsaurem Kalium gefunden worden.

Mässig erwärmte Salpetersäure zerlegt, nach Penny, das chlorsaure Kalium ruhig; es entweichen Sauerstoff und Chlor, der Rückstand besteht aus salpetersaurem Kalium und überchlorsaurem Kalium, welche man durch Auflösen in kochendem Wasser trennen kann, indem beim Erkalten das Ueberchlorsäure-Salz in kleinen Krystallen sich ausscheidet. Der Process lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

$$3KClO_3 + 2HNO_3 = KClO_4 + 2KNO_3 + Cl_2 + O_4 + H_2O.$$

Das bequemste Verfahren zur Gewinnung von überchlorsaurem Kalium, welches alle anderen überflüssig macht, ist von Serullas entdeckt worden. Wenn man nämlich aus chlorsaurem Kalium durch Erhitzen Sauerstoff austreibt, so zeigt sich das geschmolzene Salz bei einem gewissen Punkte der Zersetzung dickflüssig, teigig, und ist dann in ein Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kalium verwandelt. Das chlorsaure Kalium zerfällt also beim Erhitzen nicht unmittelbar in Chlorkalium und Sauerstoff, sondern gibt zunächst, unter Entwickelung von Sauerstoffgas, Chlorkalium und überchlorsaures Kalium:

$$4KClO_3 = KCl + 3KClO_4.$$

Lässt man das geschmolzene Salz erkalten, nachdem es, wie angegeben, teigig geworden ist, zerreibt man es mit kaltem Wasser, so löst dies das leicht lösliche Chlorkalium und lässt das überchlorsaure Kalium ungelöst, das dann durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten ist. Löst man den Salzrückstand in kochendem Wasser, so krystallisirt beim Erkalten das überchlorsaure Kalium, das Chlorkalium bleibt gelöst. Die Ausbeute an überchlorsaurem Kalium ist am grössten, wenn man aus 100 g chlorsaurem Kalium durch langsames und mässiges Erhitzen $6^1/_2$ l (8 bis 9 Proc.) Sauerstoffgas austreibt; der Rückstand enthält dann 65 bis 66 Procent überchlorsaures Kalium und man gewinnt daraus an 60 Procent reines Salz (siehe überchlorsaures Kalium).

Aus dem, auf die eine oder andere Weise erhaltenen überchlorsauren Kalium kann nun die Ueberchlorsäure mittelst Kieselflusssäure dargestellt werden, wie die Chlorsäure aus dem chlorsauren Kalium (S. 377). Man kocht das gepulverte Salz mit einem Ueberschusse von Kieselflusssäure, giesst, nach dem Erkalten, die saure Flüssigkeit von dem Kieselfluorkalium ab, und dampft sie ein, wobei man sie von Zeit zu Zeit von dem sich noch ausscheidenden Kieselfluorkalium trennt. Sobald dichte Dämpfe der Säure sich zeigen, destillirt man den Rückstand. Es resultirt ein farbloses, dickflüssiges, der concentrirten Schwefelsäure gleichendes Destillat.

Es ist bei der Chlorsäure gesagt worden, dass diese Säure beim Erhitzen ihrer Lösung Zersetzung erleidet, Chlorgas und Sauerstoff ausgibt, mit Zurücklassung von Ueberchlorsäure, die dann in höherer Temperatur überdestillirt werden kann. Daraus leitet sich ab, dass man nicht nöthig hat, aus dem chlorsauren Kalium überchlorsaures Kalium zu bereiten, um dies durch Kieselflusssäure zu zersetzen, dass sich unmittelbar chlorsaures Kalium zur Darstellung der Ueberchlorsäure benutzen lässt. Man kocht das chlorsaure Kalium mit Kieselflusssäure (Roscoe[1]) nahm auf 600 g des Salzes die Säure aus 1 Kg Flussspath), giesst nach dem Erkalten die

[1]) Ann. Chem. Pharm. **121**, 347.

saure Flüssigkeit von dem Kieselfluorkalium ab und verfährt weiter wie vorhin angegeben. Die Zersetzung der Chlorsäure geht sehr ruhig von statten. Roscoe befreite das Destillat mittelst überchlorsauren Silbers und überchlorsauren Baryums von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure und rectificirte es dann, um vollkommen reine Säure zu erhalten. Das chlorsaure Kalium liefert etwa $^1/_8$ seines Gewichtes concentrirte Säure (a. a. O.).

Die Destillirbarkeit der concentrirten Ueberchlorsäure gestattet, dieselbe aus dem überchlorsauren Kalium durch Destillation mit Schwefelsäure darzustellen, wie es, beiläufig gesagt, schon Graf Stadion gethan. Nativelle empfiehlt auf folgende Weise zu operiren. Man übergiesst in einer Retorte 10 Thle. des fein zerriebenen Salzes mit 20 Thln. reiner salpetersäurefreier Schwefelsäure, die mit $^1/_{10}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist, legt ohne Lutum eine Vorlage vor, welche gut abgekühlt werden kann und erhitzt. Sobald das Salz gelöst worden ist und die Entwickelung der Ueberchlorsäure beginnt, mässigt man die Temperatur und erhält sie auf ungefähr 140° oder doch so, dass der Inhalt der Retorte nie ins Sieden kommt, wo dann die Säure nicht bedeutend mit Schwefelsäure und Salzsäure vermengt übergeht. Wenn der Rückstand farblos geworden ist, und die Tropfen nur langsam auf einander folgen, wird die Operation beendet, weil von da an sehr viel Schwefelsäure überdestillirt. Man erhält so 3 Thle. einer Säure von 1·45 specif. Gewicht. Um die gewonnene Säure von Chlor und Schwefelsäure zu reinigen, setzt man zu derselben von einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Silber so lange, als noch ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht, decantirt oder filtrirt und gibt dann frisch gefälltes kohlensaures Baryum hinzu bis zur Entfernung aller Schwefelsäure oder vielmehr, bis eine kleine Menge von überchlorsaurem Baryum entstanden ist, und filtrirt wieder. Hierauf destillirt man die silberhaltige und baryumhaltige Säure, am besten aus dem Oelbade. Man hält dabei die Temperatur sehr lange unter 140° C., wo fast nur Wasser übergeht, dann wechselt man die Vorlage und destillirt nun die concentrirte Säure ab. Ohngefähr $1^1/_2$ Thle. Säure von 1·72 bis 1·82 specif. Gewicht werden erhalten.

Wendet man zur Zersetzung des überchlorsauren Kaliums, mittelst Schwefelsäure, durch Destillation, die Schwefelsäure concentrirt an oder destillirt man die concentrirte flüssige Ueberchlorsäure mit dem vier- bis fünffachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure, so wird ein Theil der Ueberchlorsäure in Chlor und Sauerstoff zerlegt, was aber unzersetzt übergeht, erstarrt in der Vorlage zu einer weissen krystallinischen Masse, die an der Luft zerfliesst und in Wasser geworfen Zischen veranlasst.

Der Vorgang bei der Destillation der concentrirten Ueberchlorsäure für sich und mit Schwefelsäure, so wie die chemische Natur des flüssigen und des starren Destillats sind von Roscoe aufgeklärt worden (a. a. O.). Wenn man verdünnte wässerige Ueberchlorsäure der Destillation unterwirft, so geht zuerst Wasser über, später kommt verdünnte Säure. Der Siedepunkt steigt dabei bis 203° C., die dann übergehende Säure hat eine constante Zusammensetzung, welche nahezu der Formel: $H_5ClO_6 = HClO_4 + 2H_2O$ entspricht. Roscoe fand in derselben 72·4 Proc. Hydrat $HClO_4$, die Formel verlangt 73·6 Proc.

Wird diese concentrirte Säure mit dem vierfachem Volumen concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte erhitzt, so beginnt bei 110° C. Zersetzung; dichte weisse Dämpfe treten auf und eine leicht bewegliche gelbe Flüssigkeit sammelt sich in der Vorlage. Die Temperatur steigt allmälig auf 200° C., wo dickflüssige Tropfen überdestilliren, die, sobald sie mit der gelben Flüssigkeit zusammenkommen, zu einer krystallinischen Masse erstarren. Die Flüssigkeit sowohl wie die Krystalle enthalten immer eine ziemliche Menge von übergerissener Schwefelsäure und müssen deshalb rectificirt werden. Die Krystalle in einer Retorte bis 110° C. erhitzt, zeigen das oben beschriebene Verhalten des Gemisches aus concentrirter Ueberchlorsäure und Schwefelsäure; es destillirt zuerst eine stark rauchende bewegliche Flüssigkeit, später bei 200° C. kommen dickflüssige Tropfen, die mit der flüchtigen Flüssigkeit wieder Krystalle liefern. Dieselben Krystalle entstehen, wenn man die Destillation unterbricht, nachdem die flüchtigere Flüssigkeit übergegangen ist und zu derselben Wasser gibt; sie werden so ganz frei von Schwefelsäure erhalten. Das flüchtige flüssige leicht bewegliche rauchende Destillat ist Ueberchlorsäurehydrat: $HClO_4$ (Ueberchlorsäure); die Krystalle sind das Hydrat: $HClO_4 + H_2O$.

Zur Darstellung des Hydrats: $HClO_4$, operirt man am besten auf folgende Weise: Man destillirt 1 Thl. überchlorsaures Kalium mit 4 Thln. ganz concentrirter Schwefelsäure, bis die übergehenden Tropfen nicht mehr erstarren. Es resultiren so von 100 Thln. Salz 14 Thle. Krystalle, welche durch Schwefelsäure stark verunreinigt sind. Man schmilzt sie, bringt die Flüssigkeit in eine kleine Retorte und erhitzt diese vorsichtig. Bei 110° C. tritt die oben beschriebene Zersetzung ein, dichte weisse, nach Chlor riechende Dämpfe entwickeln sich und in der Vorlage verdichtet sich das Hydrat als gelblich oder bräunlich gefärbte Flüssigkeit. Bei sehr vorsichtiger, langsamer Destillation wird es ganz farblos erhalten. Man unterbricht die Destillation, sobald Krystalle im Halse der Retorte sich zeigen.

Die reine Ueberchlorsäure ist eine farblose, höchst ätzende, rauchende Flüssigkeit von 1·782 specif. Gewicht bei 15·5° C., welche bei — 35° noch nicht erstarrt. Man muss damit höchst vorsichtig umgehen; ein Tropfen erzeugt auf der Haut eine schmerzende Wunde, die sehr langsam heilt. Sie zieht äusserst begierig Feuchtigkeit an, erhitzt sich mit Wasser unter Zischen. Sie ist sehr unbeständig und höchst explosiv; in kleinen Glaskugeln aufbewahrt, beginnt die Zersetzung, auch im Dunkeln, nach einigen Tagen, sie färbt sich dunkel und nach einiger Zeit (1 bis 2 Wochen) erfolgt plötzlich Explosion. Lässt man einen Tropfen auf Papier, Holz, kohlenstoffhaltige Substanzen überhaupt, fallen, so tritt von Feuererscheinung begleitete Explosion ein; besonders heftig explodirt die Säure mit Kohle. Mit Aether, bisweilen auch mit Alkohol, explodirt sie ebenfalls. Beim Erhitzen färbt sie sich zunehmend dunkler; bei 75° C. beginnt Zersetzung, die Temperatur steigt dann noch, bleibt bei etwa 90° C. einige Zeit constant, es treten weisse Nebel und ein gelbes, wie Unterchlorsäure riechendes Gas auf und es destilliren einige Tropfen einer dunkeln, höchst explosiven Flüssigkeit über. Der Rückstand ist farblos und erstarrt beim Erkalten zu weissen Krystallen. Bei längerem Erhitzen zersetzt sich derselbe unter heftiger Explosion.

Das krystallisirte Hydrat wird am reinsten erhalten, wenn man das vorige flüssige Hydrat vorsichtig mit so viel Wasser vermischt, dass das

Gemisch beim Erkalten erstarrt. Die Krystalle sind meist gelblich, werden aber am Lichte nach einiger Zeit farblos, im Sonnenlichte sehr schnell. Beim Abkühlen einer Flüssigkeit, die etwas überschüssiges Wasser enthält, kann man zolllange Nadeln erhalten. Die Krystalle rauchen an der Luft, zerfliessen sehr schnell, lösen sich in Wasser unter starker Erhitzung. Sie schmelzen bei 50° C. zu einer Flüssigkeit von 1·811 specif. Gewicht. Auf organische Stoffe wirken sie wie das vorige Hydrat, aber weniger energisch. Bei 110° C. zersetzen sie sich in oben angegebener Weise; es geht das Hydrat: $HClO_4$ über und bei 203° C. folgt das Hydrat: $HClO_4 + 2H_2O$, die der concentrirten Schwefelsäure gleichende flüssige Säure.

Während also das erste Hydrat, die leicht bewegliche Flüssigkeit, sehr unbeständig ist, zeigt das zweite Hydrat, das krystallisirte, schon weit grössere Beständigkeit und das dritte Hydrat, die dickflüssige Säure, kann sogar sehr beständig genannt werden. Die Lösung desselben wirkt nicht bleichend, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff und ähnliche oxydirbare Körper werden dadurch nicht oxydirt. Sie löst Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas und hat alle Eigenschaften einer starken Säure.

Die Ueberchlorsäure ist einbasisch, nur sie vermag Salze zu bilden, nicht die Hydrate H_3ClO_5, H_5ClO_6. Die Ueberchlorsäure-Salze sind im Allgemeinen sehr löslich, meist sogar zerfliesslich, nur das Kaliumsalz und Rubidiumsalz sind wenig löslich. Die Bereitung des Kaliumsalzes ist oben besprochen; andere Salze werden direct aus der Säure und Base, oder deren Kohlensäure-Salze dargestellt, oder durch Wechselzersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure-Salzen erhalten. Die Salze geben beim Erhitzen Sauerstoffgas aus, und es bleiben Chloride zurück, verhalten sich also wie Chlorsäure-Salze, aber erfordern zur Zerlegung eine höhere Temperatur als diese. Sie verbrennen die brennbaren Körper, mit diesen erhitzt, nicht so energisch als die Chlorsäure-Salze, aber Gemenge derselben mit brennbaren Körpern können doch durch Schlag und Reiben heftig explodiren. Von den Chloraten unterscheiden sie sich dadurch, dass sie von Salzsäure nicht verändert werden [1]). Das Kaliumsalz wird wie chlorsaures Kalium zu Buntfeuern und Feuerwerkssätzen benutzt. Aus der Analyse des Kaliumsalzes lässt sich das Moleculargewicht der Ueberchlorsäure und die Zusammensetzung derselben finden (S. 380).

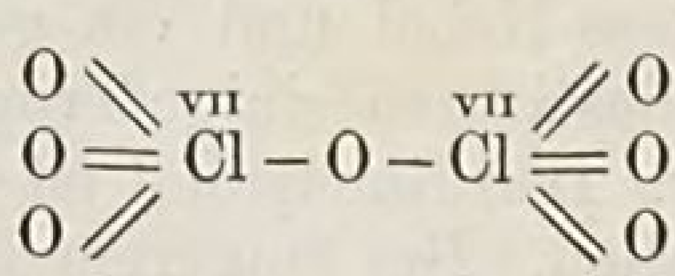
Die Constitution der Ueberchlorsäure ist $ClO_3 . OH$; die Constitution der Hydrate H_3ClO_5 und H_5ClO_6 ergibt sich, indem man in $ClO_3 . OH$ ein Sauerstoffatom nach dem anderen durch zwei Hydroxylgruppen ersetzt:

$$ClO_2(OH)_3,\ ClO(OH)_5.$$

Die Werthigkeit des Chlors in diesen Verbindungen wird entweder = 1 oder = 7 angenommen:

$$Cl-O-O-O-O-O-O-O-Cl$$

oder



$$Cl-O-O-O-OH$$

[1]) Vergl. G. Schacherl, Ann. Chem. **182**, 193.

oder

$$\begin{array}{l} O \diagdown^{\text{VII}} \\ O = Cl - OH. \\ O \diagup \end{array}$$

Betrachtet man das Chlor als einwerthig, so müssen die Hydrate H_3ClO_5 und H_5ClO_6 als Verbindungen vom Hydrat $HClO_4$ mit 1 und 2 Molecülen Wasser betrachtet und nicht als atomistische Verbindungen $ClO_2(OH)_3$, $ClO(OH)_5$ angenommen werden. Letztere Formeln sind nur mit einer Mehrwerthigkeit des Chlors vereinbar.

Die Wege zur Erkennung der Ueberchlorsäure ergeben sich aus Obigem. Die Lösung der Säure unterscheidet sich von der ebenfalls geruchlosen Lösung der Chlorsäure durch weit grössere Beständigkeit. In nicht zu verdünnter Lösung entsteht auf Zusatz von Kaliumsalzen eine körnige krystallinische Ausscheidung von überchlorsaurem Kalium. Ueberchlorsaures Kalium färbt Schwefelsäure nicht und wird, wie schon gesagt, nicht von Salzsäure zersetzt. Die quantitative Bestimmung in den Salzen geschieht in der Regel aus dem Verluste und man bestimmt die Menge der Base. Auch aus der Menge des zurückbleibenden Chlorids und dessen Chlorgehalt lässt sich die Menge der Säure berechnen.

Chlorüberchlorsäure. — Setzt man chlorige Säure oder Unterchlorsäure in wässeriger Lösung dem Sonnenlicht aus, so bildet sich nach kurzer Zeit Chlorsäure unter Entwickelung einer geringen Menge von Chlor und Sauerstoff. Werden aber diese Verbindungen im gasförmigen Zustande (noch etwas feucht) in einer Flasche der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, so entsteht Ueberchlorsäure, die sich in Krystallen ablagert, und Chlor und Sauerstoff werden zugleich frei. Am leichtesten ist diese Zersetzung an dem Chlorigsäuregas zu bemerken, das sich mit grosser Bequemlichkeit darstellen lässt. Modificirt man den Versuch, indem man die Flasche mit dem Chlorigsäuregase in eine umgestürzte, mit Wasser gefüllte Glocke bringt, welche man unausgesetzt so kühl erhält, dass die Temperatur des Wassers $+ 20^0$ C. nicht übersteigt, so resultirt, statt der Ueberchlorsäure, eine Flüssigkeit von röthlich brauner Farbe, welche an den Wänden der Flasche herabrinnt und sich im unteren Theile ansammelt. Diese Flüssigkeit hat nach Millon die Zusammensetzung $Cl_6O_{17} = Cl_2O_3$, $2Cl_2O_7$ und ist von demselben Chlorüberchlorsäure genannt. Sie detonirt beim Erhitzen nicht, wird aber zersetzt. In feuchter Luft erzeugt sie so reichliche Nebel, dass einige Tropfen hinreichen, um einen eben benetzten Saal mit Nebeln anzufüllen. Sie ist sehr wenig beständig, selbst im Dunkeln geht sie in wenigen Tagen in Ueberchlorsäure über. Mit Kalilösung zusammengebracht, liefert sie 1 Mol. chlorigsaures Kalium auf 2 Mol. überchlorsaures Kalium. Aus diesem Grunde nannte Berzelius die Verbindung zweifach überchlorsaure chlorige Säure. Dieselbe ist wahrscheinlich keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch von chloriger Säure und Ueberchlorsäure.

Brom.

Literatur: Balard, Ann. chim. phys. 32, 337; Schw. J. 48, 61; Pogg. Ann. 8, 114, 319 u. 461; N. Journ. f. Pharm. von Trommsdorff, 14, 1, 80; Kastn. Arch. 9, 231; Bibl. univ. 58, 372; J. pr. Chem. 4, 165. — Liebig, Schw. J. 48, 106; 49, 102. — A. Vogel, Kastn. Arch. 10, 119. — Löwig, Das Brom und seine chemischen Verhältnisse, Heidelberg 1829; Mag. Pharm. 23, 11; 33, 6; Pogg. Ann. 14, 485; Repert. Pharm. 29, 261. — Delarive, Ann. chim. phys. 35, 160; Pogg. Ann. 10, 307; Kastn. Arch. 11, 387. — Berzelius, Pogg. Ann. 14, 164. — Stas, Unters. über die Gesetze der chem. Proportionen, und über die Atomgewichte. Deutsch von Aronstein. Leipzig 1867.

Zeichen: Br. — Atomgewicht 80 (nach Stas 79·75). — Moleculargewicht (Br_2) = 160. — Specif. Gewicht des Dampfes = 5·5248 (Luft = 1), Volumgewicht = 79·75 (H = 1). — Specif. Gewicht des flüssigen Broms = 3·1872 bei 0°.

Das Brom ist seinem chemischen Charakter nach das Analogon vom Chlor, es ist das zweite Element der wichtigen Gruppe der Salzbildner oder Halogene (Seite 264) und selbst in seinen äusseren, physikalischen Eigenschaften lässt sich die Aehnlichkeit mit Chlor nicht verkennen. Es ist zwar bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig, wie das Chlor, sondern eine tief braunrothe Flüssigkeit, aber diese gibt schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich braunrothen Dampf aus, dessen Geruch dem des Chlors nahe kommt.

Eben so wenig als das Chlor, kann das Brom wegen seines kräftigen Vereinigungsstrebens im freien Zustande in der Natur vorkommen (S. 267); seine Verbindungen begleiten in der Natur sehr gewöhnlich die analogen Chlorverbindungen, aber immer nur in geringer Menge, so dass es zu den selteneren Körpern gehört. Es findet sich, als Haloidsalz, nämlich als Bromnatrium oder Brommagnesium, im Meerwasser[1]), im Wasser des todten Meeres[2]) und in den meisten Salzquellen[3]), von denen die zu Neu-

[1]) Nach Bibra (Ann. Chem. Pharm. 78, 90) entspricht der Bromgehalt des stillen und atlantischen Oceans im Mittel 0·04 Proc. Bromnatrium. — [2]) Terreil fand an der Oberfläche des letzteren 0·0176 bis 0·4568 Procent, 300 m tief 0·7093 Proc. Brom. Compt. rend. 62, 1329; Jahresber. f. Chem. 1866, 985. — [3]) Eine vollzählige Aufzählung aller bromhaltigen Salzsoolen und Mineralwasser findet sich in Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem., 6. Aufl., 1 (2), 320.

salzwerk bei Minden und zu Kreuznach vorzugsweise reich daran sind, ferner in ziemlich bedeutenden Mengen in den Mutterlaugen der Stassfurter Abraumsalze (0·3 bis 0·5 Proc.), im Chilisalpeter und in den englischen Steinsalzen. Berthier[1]) fand Bromsilber in einem mexicanischen Silbererze, Grüneberg[2]) in schlesischen Zinkerzen und in neuerer Zeit werden sehr bedeutende Mengen von Brom, meistens als Bromkalium von Amerika[3]) importirt. Die meisten Seegewächse (Fucus crispus, Fucus vesiculosus, Spongia usta) und viele Seethiere (Häringe, Leberthran) enthalten ebenfalls Bromverbindungen. Auch in den Steinkohlen ist es gefunden worden und geht von da in das ammoniakalische Gaswasser über, weshalb auch mancher käufliche Salmiak dasselbe enthält. Nach Grange[4]) ist es auch ein normaler Bestandtheil des menschlichen Harns. C. A. Young[5]) hat einige Coincidenzen von Linien des Sonnenspectrums mit dem Spectrum des Broms beobachtet, so dass das Vorkommen des Broms auf der Sonne wahrscheinlich ist.

Das Meerwasser ist eine reichliche Quelle des Broms. Wenn das Meerwasser behufs der Gewinnung von Kochsalz und anderen Salzen verdampft wird (siehe Kochsalz), so bleibt eine unkrystallisirbare Flüssigkeit, die Mutterlauge oder Bitterlauge, zurück, in welcher sich die Bromverbindungen (Bromide), da dieselben sehr leichtlöslich sind, concentrirt finden. In dieser Mutterlauge entdeckte Balard in Montpellier, im Jahre 1826, das Brom und nannte es zuerst Muride, später Brom von βρῶμος, der Gestank. Es wurde schon früher von Joss[6]) (Februar 1824) und von Liebig abgeschieden, aber von ersterem mit Selen, von letzterem mit Chlorjod verwechselt.

Das Brom wird aus den auflöslichen Bromiden durch Chlor abgeschieden. Die farblosen Lösungen von Bromnatrium, Brommagnesium u. s. w. färben sich auf Zusatz von Chlorwasser, oder beim Durchleiten von Chlorgas, sogleich dunkel orangegelb von dem in Freiheit gesetzten Brom; ein Ueberschuss von Chlor entfärbt aber die Flüssigkeit in Folge der Bildung von Chlorbrom. Schüttelt man die Lösung, welche das freie Brom enthält, mit Aether, so nimmt dieser das Brom auf und schwimmt nach einiger Ruhe als eine mehr oder weniger tief bräunlich rothe Schicht oben auf.

Auf diesem Wege fand Balard das Brom in der Mutterlauge des Meerwassers und schied er es aus derselben ab. Er leitete Chlorgas durch die Mutterlauge, so lange sie sich noch dunkler färbte und schüttelte sie dann mit Aether, wie angegeben. Die Aetherlösung des Broms wurde schnell von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und ihr reine Kalilauge oder Natronlauge zugegeben, unter tüchtigem Durchschütteln, bis zur Entfärbung. Es entstehen Bromkalium und bromsaures Kalium ($6\,Br$ und $6\,KOH$ geben $5\,KBr$ und $KBrO_3$ und $3\,H_2O$). Durch Decantiren oder Abdestilliren gewinnt man den Aether wieder. Die Lösung der beiden Salze wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht, um das bromsaure Kalium in Bromkalium zu verwandeln. Das bromsaure Kalium entlässt nämlich beim

1) Ann. chim. phys. **77**, 417; **79**, 164. — 2) J. pr. Chem. **60**, 172.
3) Es findet sich dort z. B. in dem Wasser des Saratoga-Brunnens, des einen Sees des Saginaw-Thales, einer Quelle zu Tarentum.
4) Compt. rend. **34**, 332. — 5) Sill. Am. J. (3) **4**, 356. — 6) J. pr. Chem. **1**, 129.

Glühen Sauerstoff wie das chlorsaure Kalium. Gleichzeitig werden bei dem Glühen die durch Einwirkung des Broms auf den Aether entstandenen Verbindungen (Bromkohlenstoff und Bromoform) zerstört. Das Bromkalium wurde nun schliesslich mit Schwefelsäure und Braunstein bei gelinder Wärme destillirt, am besten im Wasserbade, und so das Brom erhalten, wie man durch Destillation von Chlornatrium, Braunstein und Schwefelsäure Chlor erhält. Das in braunrothen Dämpfen übergehende Brom wurde in einer sehr gut gekühlten Vorlage unter Wasser aufgefangen.

Dieser umständliche und kostspielige Weg der Darstellung des Broms aus der Mutterlauge des Meerwassers und der Salzsoolen ist jetzt aufgegeben worden, da die Erfahrung gelehrt hat, dass die Behandlung mit Aether unnöthig ist. Der Weg dient aber häufig noch, um das Vorhandensein von Brom nachzuweisen, indem man die betreffenden Flüssigkeiten vorsichtig mit Chlorwasser versetzt und dann mit Aether schüttelt. Anstatt des Aethers kann noch zweckmässiger Schwefelkohlenstoff oder Chloroform genommen werden, welche der wässerigen Flüssigkeit ebenfalls das Brom entziehen, sich gelb oder braungelb färben.

Bei der jetzigen Verarbeitung der Mutterlaugen auf Brom erwärmt man dieselben unmittelbar mit Schwefelsäure (oder Salzsäure) und Braunstein in geeigneten Destillirapparaten (Bleiretorten), so lange noch Bromdampf (gefärbter Dampf) übergeht, und condensirt diesen in dem Wasser der gekühlten Vorlagen. Bei vorsichtigem Arbeiten kann gleichzeitig mit dem Brom nicht Chlor auftreten, so lange noch Bromide vorhanden sind, da diese von dem Chlor zersetzt werden, das Chlor also von den Metallen der Bromide gebunden wird.

Selbstverständlich sucht man die Bromide in den Mutterlaugen möglichst zu concentriren, ehe man diese mit Braunstein und Säure erwärmt. Man entfernt aus ihnen durch Abdampfen, Erkälten und auf andere Weise, so viel von den übrigen Salzen, als angeht. Gibt man zu den Laugen Schwefelsäure in angemessener Menge und erwärmt man sie mässig, nicht über 126° C., so geht Chlorwasserstoffsäure weg und es entstehen Schwefelsäure-Salze, welche weit leichter auskrystallisiren, als die Chloride. Bromwasserstoffsäure soll unterhalb der angegebenen Temperatur nicht entweichen (s. unten). Da beim Verdampfen von Laugen, welche Brommagnesium enthalten, in Folge der Zersetzung dieses Salzes, Bromwasserstoffsäure sich leicht verflüchtigt ($MgBr_2 + H_2O = MgO + 2HBr$), so empfiehlt Desfosses derartige Laugen mit so viel Kalkmilch zu kochen, als zum Ausfällen der Magnesia erforderlich ist, und dann erst die nun Bromcalcium enthaltende Lauge einzudampfen.

Sehr bedeutende Mengen von Brom werden aus den Stassfurter Abraumsalzen gewonnen. Die Ausbeutung dieser Salze auf Brom datirt aus dem Jahre 1865, in welchem A. Frank diesen Industriezweig dort einführte. Zur Gewinnung des Broms verfährt man dort folgendermaassen [1]. Die 35° B. starke, durch Erkalten von Chlorcalcium möglichst befreite Carnallit-Mutterlauge (Carnallit ist ein Doppelsalz von Kalium und Magnesiumchlorid, $MgCl_2 + KCl + 6H_2O$) wird durch weiteres Ein-

[1] E. Mylius in dem Berichte der Wiener Weltausstellung (1873) über die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts von A. W. Hofmann, **1**, 129.

dampfen auf 40° B. concentrirt. Beim Erkalten bis auf 25° krystallisirt dann eine Menge Chlormagnesium ($MgCl_2 + 6 H_2O$) aus, und die nun bleibende Mutterlauge enthält 0·3 bis 0·5 Proc. Brom als Brommagnesium. Sie wird in einem Sandsteinapparat, ähnlich denen, welche für Chlorbereitung Anwendung finden, mit der entsprechenden Menge Braunstein und Chlorwasserstoffsäure durch Einleiten eines Dampfstromes erhitzt. Die sich etwa eine Viertelstunde nach Beginn des Dampfeinleitens entwickelnden rothen Dämpfe werden in einem mit Wasser gekühlten bleiernen Schlangenrohr condensirt und in vorgeschlagenen Woulf'schen Flaschen als flüssiges Brom aufgefangen. Bei der Destillation entwickelt sich im Anfang fast nur Brom, in den letzten Stadien der Operation kommt zuerst Chlorbrom und endlich, wenn kein Brom mehr in dem Apparat vorhanden ist, reines Chlor.

Eine Operation, welche etwa zwei Stunden in Anspruch nimmt, liefert 2·0 bis 2·5 Kg Brom. Die beiden Bromlaboratorien in Stassfurt und Leopoldshall sind so eingerichtet, dass sie im Stande sind, in 24 Stunden 500 Kg fertig zu stellen, doch wurde bisher ein so grosses Quantum nie fabricirt. Das Rohbrom enthält stets Chlor als Chlorbrom und eine geringe Menge eines organischen Körpers, wahrscheinlich Bromoform [1]), es wird zur weiteren Reinigung aus Glasretorten von etwa 15 l Inhalt destillirt. Eine jede Retorte sitzt in einer besonderen Sandcapelle, damit, wenn eine Retorte springt — und derartige Unfälle können nicht vermieden werden — der Schaden möglichst beschränkt bleibt. Nur eine kleine wässerige Fraction ist chlorhaltig: sie wird entfernt und wieder in die Steinkufe gegeben. Auch durch Einleiten von Chlor in die Mutterlauge wird nach einer Methode das Brom abgeschieden und durch gelindes Erwärmen übergetrieben. Leisler [2]) hat sich in England ein Verfahren patentiren lassen, nach welchem die bromhaltige Flüssigkeit mit saurem chromsauren Kalium und Salzsäure destillirt wird.

Auf der jetzt fast weggeschwemmten Insel Wangerooge gab es früher eine Saline, welche Kochsalz aus dem Wasser der Nordsee und aus englischem Steinsalze bereitete. Das Meerwasser wurde durch Gradiren und Auflösen von Steinsalz in demselben siedewürdig gemacht und die Soole dann auf bekannte Weise versotten. Von 100 Cubikfuss Meerwasser fiel 1 Cubikfuss Mutterlauge, aus welcher während des Winters Bittersalz in grossen Krystallen anschoss. Die dann zurückbleibende Lauge wurde auf Brom verarbeitet; man destillirte 1 Cubikfuss (70 Pfund) derselben mit 2 Pfund Braunstein und 1 Pfund Schwefelsäure; es resultirten ungefähr 12 Loth Brom [3]).

[1]) Nach Hermann beginnt die mit Natronlauge von Brom befreite und dann getrocknete Substanz, die eine wasserhelle Flüssigkeit bildet, bei 80° zu sieden, dann steigt der Siedepunkt fortwährend bis 125°, wobei Zersetzung eintritt. Als Erkennungsmittel des Bromoforms im Brom gibt Reymann den zu niedrigen Gehalt des gesättigten Bromwassers an Brom an, so wie den charakteristischen Geruch, der besonders stark hervortritt, wenn man das Brom mit Jodkaliumlösung zusammenbringt und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natrium entfärbt (Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 792).

[2]) Dingl. pol. J. **179**, 386.

[3]) Otto bemerkt hierbei in der vorigen Auflage: Die Bromlauge hatte nach meinen Untersuchungen ein specif. Gewicht von 1·2477 und enthielt in 100 Thln. schwefelsaures Kalium 3·5415, schwefelsaures Magnesium 1·2384, Chlornatrium 5·8825, Chlormagnesium 16·7200, Brommagnesium 0·5891. Keine Spur von Jod

In manchen Salzquellen findet sich neben Brom auch Jod. Man fällt letzteres am besten durch eine Lösung von 1 Thl. Kupfersulfat und $2^1/_4$ Thl. Eisensulfat als Kupferjodür Cu_2J_2 aus.

Zur Darstellung von chemisch-reinem Brom behandelt man Brom mit Barytwasser, verdampft die farblose Flüssigkeit und glüht den Rückstand. Das zuerst erhaltene Gemenge von Brombaryum und bromsaurem Baryum wird dadurch vollständig in Brombaryum übergeführt und ebenso alles vorhandene Chlor in Chlorbaryum. Man behandelt nun die geglühte Masse mit Alkohol, in welchem sich nur das Brombaryum löst. Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibt reines Brombaryum, aus welchem dann auf bekannte Weise das Brom abgeschieden werden kann. Stas[1]) löst dasselbe dann noch in Bromkaliumlösung, fällt es mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium, dann über Phosphorsäureanhydrid, zuletzt über geglühtem und gepulvertem Baryt und destillirt das vorher abgegossene Brom.

Adrian[2]) empfiehlt zur Darstellung eines von Chlor und Jod freien Broms dasselbe mit Wasser und kleinen Mengen von Aether zu schütteln, in welchem sich das Chlorbrom auflöst, zu waschen, das Jod durch Digestion mit wenig Stärkekleister zu entfernen und schliesslich das so gereinigte Brom zu destilliren. Auch durch Rectification von Brom über Bromkalium soll man es von Chlor befreien können.

Als besonders gefährliche Verunreinigung wollen wir noch die mit Cyan (als Bromcyan) hervorheben, die Phipson[3]) in Brom, wie es zu pharmaceutischen Zwecken verwandt wird, beobachtete.

Zur Gewinnung von Brom aus Rückständen im Laboratorium, destillirt man nach Bolas und Groves[4]) die alkalischen Bromide am besten mit festem sauren Kaliumchromat und einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure (2 Schwefelsäure, 1 Wasser), die man durch ein Trichterrohr hinzugefügt hat.

Das Brom und seine Verbindungen finden hauptsächlich in der Medicin, der Photographie und der wissenschaftlichen Chemie Anwendung. Auch ist das Brom in der Theerindustrie an Stelle von Jod in neuerer Zeit versuchsweise verwendet, doch ist die Anwendung desselben in der Grossindustrie im Allgemeinen nur eine geringe[5]). Trotzdem ist die Production desselben immerhin eine nicht unbedeutende. Nach Chandler[6]) wurden in den Jahren 1869 und 1870 allein in Nordamerika 62500 Kg Brom gewonnen (namentlich in Tarentum, Sligo, Natrona, Pomeroy, Ohio und Kanawha). Die Fabrikation stieg von 1867 bis 1873 nach einer Notiz in dem Americ. Journ. of Pharm. (47, 69, Chem. Centr. 1876, 95) von 5000 auf 88000 Kg. Bis 1870 wurde das ganze Brom in den Vereinigten Staaten verbraucht, dann wurde das erste Gefäss Brom nach Deutschland exportirt. Seitdem hat der Export fortgedauert, da die Production die Nachfrage übersteigt. Die Ueberproduction hat die Preise jedoch so ge-

konnte darin aufgefunden werden! Wie sehr überwiegt also das Brom das Jod im Meerwasser. Wenn Steinsalz allein verarbeitet wurde, so fiel fast keine Mutterlauge, als Beweis, dass das Brom nicht von diesem herstammt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. Supplem. 4, 197. — [2]) J. pharm. (4) 11, 20. — [3]) Chem. News, 28, 51. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 160, 176. — [5]) Ueber die technische Anwendung des Broms vgl. Wagner, Dingl. pol. J. 218, 251 u. 329; 219, 544. — [6]) Siehe den oben citirten Bericht von A. W. Hofmann, S. 119.

drückt, dass neue Fabriken nicht mehr angelegt werden. Stassfurt producirte im Jahre 1873 20000 Kg, England und Frankreich zusammen etwa eben so viel.

Der Preis des Broms ist jetzt kein sehr bedeutender mehr. Kurz nach der Entdeckung desselben wurde in der Schmedes'schen Apotheke in Kreutznach die Unze (30 g) Brom um 3 Thlr. 10 Sgr. verkauft[1]), jetzt kostet im Detailhandel das Pfund Brom 6 Mark.

Das Brom ist, wie schon oben gesagt, bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkel braunrothe Flüssigkeit, die in dickeren Schichten fast schwarz, in dünnen Schichten hyacinthroth erscheint. Sein specif. Gewicht ist nach Balard und Löwig bei 15° C. 2·97 bis 2·99, nach Pierre bei 0° C. 3·1872. Es riecht, wie ebenfalls schon erwähnt, chlorähnlich, und wirkt höchst ätzend, so dass man sich hüten muss, Tropfen auf die Haut kommen zu lassen.

Bei — 24·5° (Baumhamer[2]), bei — 25° (Liebig) erstarrt das Brom zu einer rothbraunen krystallinischen Masse und vermindert dabei sein Volumen um 6 Proc. Andere Angaben bezüglich eines niedrigeren Erstarrungspunktes beruhen wahrscheinlich auf Beobachtungen mit nicht ganz trockenem Brom.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich das Brom bedeutend; ein Tropfen, in einen Glasballon gebracht, verwandelt sich fast ganz in Dampf. Um die Verdampfung zu vermeiden, bewahrt man es meistens unter Wasser auf; hat man es vollkommen trocken nöthig, so schüttelt man es mit concentrirter Schwefelsäure und bewahrt es unter dieser auf.

Der Siedepunkt wurde früher von Löwig zu 47° angegeben. Nach genauen Bestimmungen von Stas siedet das Brom unter 0·7597 m bei 63°, nach Andrews unter 0·760 m Druck bei 58°, nach Landolt[3]) bei 58·6° unter 0·7601 m Druck, nach Bolas und Groves[4]) unter 0·751 m Druck bei 59·5 bis 59·75°. Das beobachtete specif. Gewicht des dunkel braunrothen Dampfes beträgt 5·54, das berechnete ist 5·5248. Erhitzt man nach Andrews[5]) eine zur Hälfte mit flüssigem Brom zur Hälfte mit Bromdampf gefüllte dünne zugeschmolzene Röhre allmälich bis über den kritischen Temperaturpunkt (vergl. S. 165, Anmerkung), so wird das gesammte Brom dunkelroth und opak. Flüssiges Brom lässt stark erhitzt weniger Licht durch, als in gewöhnlichem Zustand. Umgekehrt wird die Farbe des Broms bei niedriger Temperatur bedeutend heller, bei — 50° ist das Brom nach Schönbein[6]) hellroth gelb.

Das Absorptionsspectrum des Bromdampfes lässt sich nur mit Spectralapparaten von starker Dispersion (drei Prismen) beobachten. Es zeigt eine Menge feiner Linien im Grünblau und Blau, im Gelbgrün und Orange. Erstere treten am deutlichsten in dünneren Schichten, letztere in dickeren auf. In kleineren Spectralapparaten beobachtet man nur eine einseitige Auslöschung des Blau. Nach Moser[7]) wird bei Erhöhung der Temperatur die Intensität der meisten Absorptionslinien erhöht, die Intensität einzelner vermindert.

[1]) Berzelius' Jahresber. 8, 83. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1871, 927. — [3]) Ann. Chem Pharm. 116, 177. — [4]) Chem. Soc. J. (2) 9, 773. — [5]) Chem. News, 24, 75. — [6]) J. pr. Chem. 55, 154. — [7]) Pogg. Ann. 160, 177.

Das Emissionsspectrum des Broms erhält man durch Ueberschlagen elektrischer Funken im Bromdampf. Der Funke ist gelb. Die meisten Linien desselben liegen im Hellblau und Grün, wie bei Chlor, keine einzige Linie coincidirt aber mit einer Chlorlinie. G. Salet[1]) hat das Spectrum genau gezeichnet. Es hat Streifen von Br α bis Br ϱ, Br α hat eine Wellenlänge von 6356, Br ϱ von 3980, vor Br α sind aber noch einige Linien, die bei 6999 beginnen. Viele Streifen sind in noch feinere auflösbar, Br ζ hat z. B. 7 Linien. Das Emissionsspectrum ist von dem Absorptionsspectrum vollständig verschieden, das Brom hat also zwei Spectra. Bis zum Glühen erhitzter Bromdampf gibt ein continuirliches Spectrum (G. Salet).

Das specif. Berechnungsvermögen $\left(\frac{n^2-1}{d}\right)$ ist $= 0{\cdot}1918$ [2]), das daraus berechnete Refractionsäquivalent $\left(\frac{n^2-1}{d}\cdot A\right) = 15{\cdot}34$, das gefundene $15{\cdot}5$ [3]). Das Dispersionsäquivalent[4]) ist $= 1{\cdot}3$.

Nach Pierre[5]) wird die Ausdehnung des Broms beim Erwärmen von -7^0 bis 62^0 durch die Formel

$$V = 1 + 0{\cdot}001038186\,t + 0{\cdot}0000017114\,t^2 + 0{\cdot}000000005447\,t^3$$

ausgedrückt.

Die specif. Wärme des flüssigen Broms fand Regnault zwischen $48{\cdot}4$ und $10^0 = 0{\cdot}11094$, zwischen $58{\cdot}4$ und $10{\cdot}7^0 = 0{\cdot}11294$, Andrews zwischen 45^0 und $11^0 = 0{\cdot}1071$, die des starren Broms Regnault zwischen $-77{\cdot}75^0$ und $-20^0 = 0{\cdot}08432$, wonach die latente Schmelzwärme 16·185 Wärmeeinheiten beträgt.

Eingeathmet wirkt der Dampf des Broms dem Chlorgas ähnlich, jedoch schwächer, es erregt Beklemmung, Husten, Katarrh; man schützt sich dagegen wie gegen Chlorgas.

Von Wasser wird das Brom, ebenso wie das Chlor gelöst, ein Theil Brom löst sich bei 15^0 in 33·3 Thln. Wasser. Die Lösung, Bromwasser genannt, ist, wenn gesättigt, schwach orange gelb, nicht gesättigt, rein und intensiv gelb, und schmeckt herbe. In der Nähe des Gefrierpunktes des Wassers, unterhalb 4^0 C. bildet das Brom mit Wasser eine rothe, in Octaedern krystallisirende, oder als blätterig krystallinische Masse auftretende Verbindung, welche der Formel: $Br_2 + 10\,H_2O$ entspricht, das Bromhydrat. Dasselbe zersetzt sich erst über $+ 15^0$ [6]) in Brom und Bromwasser.

Bezüglich des Gehaltes des Bromwassers an Brom hat J. Slessor[7]) folgende Tabelle angegeben:

[1]) Ann. chim. phys. (4) **28**, 26. — [2]) Hagen, Jahresber. für 1867, 100. — [3]) Gladstone, Jahresber. für 1867, 99.

[4]) Unterschied der Refractionsäquivalente der Linie A und H.

[5]) Ann. Chem. Pharm. **72**, 131.

[6]) W. Alexejeff versuchte dasselbe bei -5^0 zu trocknen, aber ohne Erfolg, da es nach ihm hierbei Zersetzung erleidet. Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1025.

[7]) New Edinb. Phil. J. **7**, 287; Chem. Centr. 1858, 491.

1000 Thle. Bromwasser enthalten:

Brom	Spec. Gew.	Brom	Spec. Gew.
10·72	1·00901	18·74 bis 19·06	1·01491
10·68	1·00931	19·52 bis 20·09	1·01585
12·05	1·00995	20·89 bis 21·55	1·01807
12·31	1·01223	31·02 bis 31·69	1·02367

Bei dem specif. Gewicht 1·02367 ist das Bromwasser gesättigt. Die Löslichkeit des Broms nimmt wie bei Chlor mit der Temperatur ab [1]):

100 Gewichtstheile enthalten an Brom bei:

Grad	Theile	Grad	Theile
5	3·600	20	3·208
10	3·327	25	3·167
15	3·226	30	3·126

Nach Thomsen [2]) werden beim Auflösen von 1 Molecül Brom in 600 Molecülen Wasser (160 : 10800) 1080 Wärmeeinheiten entwickelt.

Das Bromwasser verliert an der Luft, noch schneller beim Erwärmen Brom, ohne sauer zu werden, wird dagegen beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen besonders im Sonnenlichte unter Bildung von Bromwasserstoff sauer: $Br_2 + H_2O = 2HBr + O$. Unter dem Einflusse des galvanischen Stroms entsteht zuerst Bromwasserstoffsäure, dann Bromsäure.

Von Alkohol wird das Brom reichlicher als von Wasser gelöst und sehr reichlich von Aether. In beiden Lösungen entstehen allmälig bromhaltige organische Verbindungen.

Mit Schwefelkohlenstoff ist das Brom in allen Verhältnissen mischbar. Bringt man Schwefelkohlenstoff und Wasser mit Brom zusammen, so geht der grösste Theil des Broms in den Schwefelkohlenstoff über. Berthelot und Jungfleisch [3]) haben gefunden, dass die Theilung in folgenden Verhältnissen stattfindet:

[1]) Merz und Weith, Deutsch. chem. Ges. Ber. 6, 1518. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 710. — [3]) Compt. rend. 69, 338.

Menge des Broms in 10 cbcm Wasser	Menge des Broms in 10 cbcm CS_2	Theilungs-coefficient c
0·176	10·2	1 : 58
0·030	2·46	1 : 82
0·020	1·55	1 : 78
0·0011	0·09	1 : 80

Die von einem gleichen Volum der beiden Flüssigkeiten gelösten Mengen Brom stehen unter sich in einem constanten Verhältniss, welches Berthelot und Jungfleisch als Theilungscoefficient bezeichnen. Dieses Verhältniss ist in der kleinen Tabelle unter c angegeben. Dasselbe (der Theilungscoefficient) ist unabhängig von dem relativen Volum der beiden Lösungsmittel, aber abhängig von der Concentration und Temperatur.

Auch in concentrirter Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, concentrirten Lösungen von Brommetallen, sowie in flüssigem Schwefligsäureanhydrid ist das Brom löslich [1]).

Nach Melsens [2]) wird Brom von Holzkohle und zwar unter Wärmeentwickelung absorbirt. 5 bis 10 g Kohle ergaben in Berührung mit der sieben- bis neunfachen Menge Brom eine Temperaturerhöhung von mehr als 30°. Das so in den Poren condensirte Brom kann selbst bei einer Temperatur von 100° nur theilweise ausgetrieben werden.

Mit Metallen, mit Schwefel, Phosphor verbindet sich das Brom fast eben so leicht wie das Chlor und oft unter Feuererscheinung. Das Verhalten zu Metallen ist je nach der Natur des letzteren sehr verschieden. So kann man Natrium [3]) mit Brom auf 200° erhitzen, ohne dass erhebliche Einwirkung eintritt, während Kalium mit Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung und Explosion sich vereinigt. Auch gewöhnlicher Phosphor vereinigt sich unter heftiger Explosion mit Brom. Mit alkalischen Basen gibt es Brommetall und Bromsäure-Salz. Es ist überhaupt in chemischer Hinsicht das vollkommenste Analogon des Chlors, so dass fast Alles, was für dies gesagt ist, auch für das Brom gilt.

Das Vereinigungsstreben zwischen Brom und Wasserstoff ist nur wenig geringer, als das zwischen Chlor und Wasserstoff; es verbindet sich zwar bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Wasserstoff, wohl aber in höherer. Entzündet man z. B. über Brom gegangenen Wasserstoff, so entstehen reichliche dicke Dämpfe von Bromwasserstoff, die sich durch Lackmuspapier leicht als solche constatiren lassen [4]). Es zersetzt Wasserstoffverbindungen, Bromwasser wird z. B., wie wir vorhin schon sahen, im Sonnenlichte sauer, indem Bromwasserstoffsäure entsteht; aus Ammoniak macht es Stickstoff frei.

[1]) Sestini, Zeitschrift f. Chem. 1868, 718. — [2]) Compt. rend. 77, 781. — [3]) Merz u. Weith, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1518. — [4]) Ebendas., 1873, 1519.

$$4\,NH_3 + Br_3 = 3\,NH_4Br + N$$ [1]),

mit Schwefelwasserstoff bildet es Bromwasserstoffsäure und Schwefel, der sich mit dem überschüssigen Brom zu Bromschwefel vereinigt. Auch trocknes Brom wirkt auf trocknes Schwefelwasserstoffgas ein:

$$2\,H_2S + 3\,Br_2 = S_2Br_2 + 4\,HBr.$$

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Brom und Wasser ist insofern unbegrenzt, als die Umsetzung nicht bei einer bestimmten Concentration der entstandenen wässrigen Bromwasserstoffsäure aufhört, wie dies beim Jod (siehe daselbst) der Fall ist. Sobald die Flüssigkeit bei der herrschenden Temperatur mit Bromwasserstoff gesättigt ist, entweicht Bromwasserstoffgas in dem Maasse als es sich bildet [2]).

Oxydirbare Körper werden durch Brom bei Gegenwart von Wasser oxydirt, wie durch Chlor. Wie das Chlor wirkt es bleichend, z. B. auf Lackmus [3]), Indigo, überhaupt zerstörend auf organische Substanzen; es nimmt den Wasserstoff aus demselben weg und wird dann gewöhnlich diesem substituirt, oder es wirkt oxydirend durch Wasserzersetzung (Seite 289). Während des amerikanischen Bürgerkrieges wurde es in den Spitälern zur Desinfection der Luft angewandt. Otto beobachtete, dass der Geruch von drei leeren Moschusbeuteln dadurch vollständig verschwunden war, dass in dem Schranke, in welchem sich diese befanden, ein Gläschen mit Brom stand, dessen Stöpsel mit Harz umwickelt war, dennoch aber die Verdunstung nicht ganz gehindert hatte. Knop hat verdünntes Bromwasser als Gegenmittel bei Mückenstichen vorgeschlagen.

Da das Brom bequemer zu handhaben ist als das Chlor, so wird es jetzt vielfach als oxydirendes Mittel statt des Chlors, namentlich auch in der quantitativen Analyse angewandt. Mit Stärkemehl bildet das Brom eine orangegelbe Verbindung, was wohl als Erkennungsmittel des Broms benutzt wird.

Die Verbindungen des Broms gleichen im Allgemeinen völlig den entsprechenden Chlorverbindungen und werden wie diese benannt (S. 265). Die Brommetalle, Bromide, Haloidsalze des Broms, sind isomorph mit den correspondirenden Chlormetallen, Chloriden, und ihre Löslichkeit entspricht fast immer der Löslichkeit dieser. Die meisten sind sehr löslich in Wasser; Bromsilber, Quecksilberbromür, Kupferbromür sind unlöslich, wie Chlorsilber, Quecksilberchlorür und Kupferchlorür; Bromblei ist wenig löslich wie Chlorblei. Zur Darstellung der löslichen Brommetalle bringt man direct das Metall mit Brom und Wasser zusammen, oder zersetzt man eine so erhaltene Lösung von Eisenbromidbromür durch die betreffende Base. Es erklärt sich dies daraus, dass das Brom, nicht die Bromwasserstoffsäure, Handelsartikel ist. Die löslichen Chloride werden meist aus Metalloxyden oder deren Kohlensäure-Salzen und Chlorwasserstoffsäure bereitet, weil diese Säure, nicht das Chlor, Handelsartikel ist.

[1]) Nach Maumené findet beim Eingiessen von erkaltetem Bromwasser in eine zehnprocentige auf 0° abgekühte Ammoniaklösung keine Stickgasentwickelung statt (Compt. rend. 70, 147). — [2]) A. Naumann, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1574. — [3]) Nach Reinsch nimmt durch Brom gebleichtes Lackmuspapier durch Ammoniak wieder seine frühere Farbe an.

Es ist schon früher angegeben worden, dass in den Bromiden das Brom durch Chlor verdrängt wird (Seite 268). Erhitzt man aber gleiche Molecüle Chlorid und Brom im zugeschmolzenen luftleeren Glasrohr bis zu der Temperatur des siedenden Zinks, so wird nach A. Potilizin[1]) ein Theil des Chlors durch Brom verdrängt, und zwar sind die Procente des durch Brom verdrängten Chlors bei allen Elementen ein und derselben Gruppe den Atomgewichten direct proportional. So werden aus Na Cl 7·16 Proc., aus K Cl 12·54 und aus Ag Cl 33·34 Proc. Chlor durch Brom verdrängt, diese Zahlen verhalten sich aber auch wie die Atomgewichte der genannten Metalle. Die Procente sind beständig für eine gegebene Temperatur und innerhalb einer gewissen Grenze unabhängig von der Dauer des Versuchs, d. h. es werden dieselben Resultate erhalten, möge der Versuch 2 oder 3 Stunden dauern.

Das Atomgewicht des Broms wurde von Marignac auf die Weise ermittelt, dass er eine gewogene Menge Silber, in Salpetersäure gelöst, durch Bromkalium als Bromsilber fällte. 100 Theile Silber gaben, im Mittel, 174·065 Bromsilber, so dass sich also 100 Silber mit 74·065 Brom verbinden. Man darf mit vollem Rechte annehmen, dass das Bromsilber auf 1 Atom Silber 1 Atom Brom enthält, also nach der Formel: Ag Br zusammengesetzt sei. Wie hoch sich das Atomgewicht des Broms aus dem Resultate von Marignac's Versuchen berechnet, ist nun, wie man erkennt, abhängig davon, wie man das Atomgewicht des Silbers annimmt. Gibt man dem Silber das Atomgewicht 107·93 (Seite 299), so wird das Atomgewicht des Broms: 79·938 (100 : 74·065 = 107·93 : 79·938); gibt man dem Silber das Atomgewicht 108, so berechnet sich das Atomgewicht des Broms zu 79·99. Stas leitet aus zwei Analysen des bromsauren Silbers und vier Synthesen des Bromsilbers die Zahl 79·94 ab und berechnet das Gesammtmittel von Marignac und seinen Versuchen zu 79·951, wobei O = 16, Ag = 107·93. Für H = 1 (O = 15·96 Ag = 107·66) wird demnach das Atomgewicht = 79·75.

Das Brom wird wie das Chlor von den meisten Chemikern als einwerthig angenommen, scheint jedoch besonders in Verbindung mit Sauerstoff auch drei-, fünf- und siebenwerthig sein zu können.

Zur Erkennung, Bestimmung und Scheidung des Broms. — Das freie Brom ist durch den Geruch, die Farbe seines Dampfes, bleichende Wirkung, Verdichtbarkeit des Dampfes (durch Kälte) zu dunkelrothen Tropfen leicht zu erkennen. Die ähnlichen salpetrigen Dämpfe geben mit Wasser eine farblose Flüssigkeit, der Bromdampf gibt mit Wasser eine braungelbe Lösung. Aus den Brommetallen und der Bromwasserstoffsäure ist das Brom mit Leichtigkeit durch Chlor frei zu machen. Uebergiesst man in einer Glasröhre ein Brommetall (selbst Bromsilber) mit Chlorwasser, so füllt sich die Röhre mit Bromdampf. Ebenso tritt Bromdampf neben starke Nebel bildenden Bromwasserstoffsäuregasen auf, wenn man die Brommetalle in der Glasröhre mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst. Ein Theil der Bromwasserstoffsäure wird nämlich stets durch die Schwefelsäure zerlegt ($2\,KBr$ und $2\,H_2SO_4$ geben $2\,HBr$ und $2\,HKSO_4$, ein Theil der HBr reducirt aber H_2SO_4 unter Bildung von freiem Brom zu SO_2 : $2\,HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2 + 2\,H_2O$). Verdünnte Schwefel-

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1025.

säure gibt nur Bromwasserstoffsäure, aber bei Zusatz von Braunstein ebenfalls Brom.

Gibt man zu Lösungen von Bromiden vorsichtig Chlorwasser und schüttelt man sie dann mit Aether, so nimmt dieser das freigewordene Brom auf und färbt sich bräunlich roth (S. 389). Auf diese Weise pflegt man kleine Mengen von Bromiden in Lösungen nachzuweisen. Chloroform und namentlich Schwefelkohlenstoff eignen sich noch besser als Aether, sie lösen das Brom mit brauner oder braungelber Farbe. Es ist kaum nöthig zu sagen, dass Schwefelkohlenstoff und Chloroform nicht, wie der Aether, auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmen, sondern darin untersinken. Um sehr kleine Mengen von Bromiden zu erkennen, muss man das Chlorwasser nur tropfenweise anwenden, da ein Ueberschuss von Chlor die Reaction vernichtet. Es ist stets gerathen, die Prüfung mit Lösungen von Bromiden der Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle anzustellen. Sollten daher andere Metalle in der Lösung vorhanden sein, so beseitigt man diese vorher auf geeignete Weise, z. B. durch Schwefelwasserstoff oder mittelst Natronlauge und kohlensaurem Natrium. Aus unlöslichen Bromiden wird durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium lösliches Bromnatrium erhalten. Selbstverständlich hat man die zu prüfenden Flüssigkeiten zu neutralisiren, wenn sie alkalisch sein sollten.

In den Lösungen der Bromide bringt eine Lösung von salpetersaurem Silber einen käsigen, dem Chlorsilber sehr ähnlichen Niederschlag von Bromsilber hervor. Der Niederschlag unterscheidet sich von Chlorsilber durch gelbliche Farbe und dadurch, dass er von Ammoniakflüssigkeit nicht leicht, sondern nur wenig gelöst wird. In verdünnten Säuren ist er unlöslich wie Chlorsilber. Ausgewaschen und feucht mit Chlorwasser übergossen, gibt er Brom aus (siehe oben).

Lösungen von Bleioxydsalzen und Quecksilberoxydulsalzen fällen Lösungen des Bromids weiss, was aber nicht eben charakteristisch ist.

Bei den im Vorstehenden besprochenen Erkennungsmitteln des Broms in Bromiden, welche sich auf das Freimachen des Broms gründen, ist das gleichzeitige Vorhandensein von Jodiden (Jodmetallen) störend, da aus diesen das Jod durch Chlor, concentrirte Schwefelsäure, verdünnte Schwefelsäure und Braunstein, ebenfalls in Freiheit gesetzt wird. Zwar tritt das Jod bei vorsichtigem Operiren stets vor dem Brom auf, sein Dampf ist violett gefärbt und verdichtet sich beim Erkalten zu metallglänzenden grauschwarzen Krystallen, aber die Erscheinungen werden unter Umständen dadurch getrübt, dass eine Verbindung von Brom und Jod entsteht, die sich zu braunen Tropfen verdichtet. Hat man daher durch die charakteristischen und sehr empfindlichen Erkennungsmittel für Jod (siehe Jod), dessen Vorhandensein nachgewiesen, so ist am gerathensten, dasselbe zu beseitigen, ehe man zur Prüfung auf Brom schreitet. Das Jod wird aus den Lösungen von Jodiden durch eine Lösung von Palladiumchlorür als Palladiumjodür, durch eine Lösung von 1 Theil Kupfervitriol und $2^1/_4$ Theilen Eisenvitriol als Kupferjodür gefällt und kocht man eine Lösung von Jodiden mit Eisenchloridlösung anhaltend genug, so verflüchtigt sich das Jod in Folge der Zersetzung der Jodide (siehe bei Jod). In allen Fällen bleiben die Bromide unverändert, so dass man dann die Reaction auf Brom rein erhält.

Gibt man zu einer Lösung, in welcher sich neben Bromiden Jodide befinden, vorsichtig Chlorwasser, und schüttelt man die Flüssigkeit mit Aether, so nimmt dieser das zuerst freigemachte Jod auf und färbt sich gelbbraun oder braungelb. Diese Färbung ist nicht sehr auffallend verschieden von der Färbung, welche das Brom dem Aether ertheilt. Nimmt man aber anstatt Aether Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so zeigt sich sehr wesentliche Verschiedenheit. Diese lösen nämlich das Jod mit prächtig violetter Farbe, bei sehr kleinen Mengen von Jod mit röthlicher Farbe. Jede Spur von Jod neben Brom ist auf diese Weise zu erkennen. Gibt man dann mehr Chlorwasser hinzu, so verschwindet die rothe Färbung, die Jodreaction, und dann tritt die braune oder gelbbraune Färbung, die Bromreaction, auf, die auf vermehrten Zusatz von Chlorwasser einer gelben Platz macht.

Es gibt aber eine Substanz, welche nicht Brom und Jod aus Bromiden und Jodiden in Freiheit setzt, wie es das Chlor thut, sondern nur das Jod aus Jodiden, nicht das Brom aus Bromiden; es ist dies die salpetrige Säure. Gibt man zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Bromid und Jodid etwas Salpetrigsäure-Salz, z. B. salpetrigsaures Kalium, so wird nur Jod frei, kein Brom. Wie salpetrige Säure wirkt rothe rauchende Salpetersäure und die Lösung der Krystalle der Bleikammern (mit salpetrigen Dämpfen gesättigte concentrirte Schwefelsäure). Man mischt der zu prüfenden Flüssigkeit (die in diesem Falle nicht angesäuert zu werden braucht) ein paar Tropfen der salpetrige Säure enthaltenden Schwefelsäure zu und schüttelt sie mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff. Bleiben diese ungefärbt, so ist kein Jodid in der Flüssigkeit vorhanden, färben sie sich roth, so nimmt man nach und nach alles Jod hinweg durch wiederholtes Schütteln der Flüssigkeit mit zu erneuernden Mengen Schwefelkohlenstoff und wiederholten Zusatz von salpetriger Schwefelsäure. Zu der abgegossenen wässrigen Flüssigkeit, welche nach Zusatz von einem Tropfen der salpetrigen Schwefelsäure und Schütteln mit Schwefelkohlenstoff diesen ganz ungefärbt lassen muss, macht man nun das Brom durch vorsichtiges Zugeben von Chlorwasser frei; der Schwefelkohlenstoff erhält dann die für das Brom charakteristische braune Färbung.

Wie man Chlor neben Brom nachweist, ist schon beim Chlor angegeben. Während ein Chlormetall mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure destillirt Chromacichlorid CrO_2Cl_2 liefert, entsteht bei einem Brommetall unter den gleichen Umständen nur freies Brom:

$$6KBr + 12H_2SO_4 + 2K_2CrO_4 = 8HKSO_4 + 2KCr(SO_4)_2 + 3Br_2 + 8H_2O.$$

Das Chromacichlorid bildet aber mit Ammoniak eine gelbe Lösung von Ammoniumchromat, das Brom eine farblose Lösung von Bromammonium.

Zur quantitativen Bestimmung des freien Broms können alle Wege dienen, welche zur quantitativen Bestimmung des freien Chlors führen (Seite 301). Man macht also z. B. durch dasselbe aus Jodkalium Jod frei und ermittelt dessen Menge volumetrisch durch unterschwefligsaures Natron. 127 Jod entsprechen 80 Brom. Oder man ermittelt, wie viel arsenige Säure in einer pipettirten Menge einer Lösung von arsenigsaurem Natrium durch das Brom in Arsensäure verwandelt wird, u. s. w.

In Bromiden, auch dem Wasserstoffbromide, der Bromwasserstoffsäure, wird die Menge des Broms durch Fällung als Bromsilber mittelst salpetersauren Silbers bestimmt, genau auf die Weise, wie das Chlor als Chlorsilber bestimmt wird (Seite 302). Da freies Brom durch Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in Bromwasserstoffsäure verwandelt wird, so ist dieser Weg auch brauchbar zur Bestimmung des freien Broms. Hat man unlösliche Bromide zu analysiren, so zersetzt man sie durch Kochen mit Natronlauge oder Schmelzen mit kohlensaurem Natrium, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und fällt mit Silbernitrat.

Zur quantitativen Bestimmung des Broms in Bromiden, wenn zugleich Chloride vorkommen, wie es stets der Fall ist, wo Bromide in Wässern, Mutterlaugen u. s. w. sich finden, gibt es keinen anderen Weg, als den der sogenannten indirecten Analyse, da kein Fällungsmittel bekannt ist, das nicht auf Chlor und Brom zugleich wirkte. Man fällt also Chlor und Brom gemeinschaftlich durch salpetersaures Silber, sammelt den entstandenen Niederschlag von Chlorsilber und Bromsiber, wäscht ihn sorgfältig aus, trocknet und schmilzt ihn und bestimmt sein Gewicht (S. 303). Ein Theil desselben bringt man nun in eine leichte, gewogene Kugelröhre und ermittelt dessen Gewicht, indem man die gefüllte Röhre wieder wägt. Hierauf leitet man Chlorgas durch die Röhre, erhitzt den Inhalt bis zum Schmelzen und breitet ihn dabei, durch Drehen der Röhre, auf der Wand der Kugel aus. Das Chlor deplacirt das Brom aus dem vorhandenen Bromsilber und nach hinreichendem Erhitzen in dem Chlorstrome enthält die Kugelröhre nur Chlorsilber. Nachdem die Röhre erkaltet ist und man das Chlorgas aus derselben entfernt hat, wägt man sie. Es zeigt sich eine Verminderung des Gewichtes, da bei der Umwandlung des Bromsilbers in Chlorsilber an die Stelle von 80 Brom 35·5 Chlor treten. Die Differenz zwischen 80 und 35·5, nämlich 44·5, entspricht also 80 Brom und man erfährt daher die Menge des Broms in dem angewandten Gemenge von Chlorsilber und Bromsilber, wenn man die bei der Behandlung mit Chlor eingetretene Verminderung des Gewichtes mit $\frac{80}{44{\cdot}5} = 1{\cdot}7975$ multiplicirt.

Das so gefundene Brom berechnet man auf Bromsilber; dessen Gewicht, abgezogen von dem Gewichte des Gemenges, ergibt als Differenz die Menge des Chlorsilbers. Angenommen 1·520 g Niederschlag (Gemenge aus Chlorsilber und Bromsiber) hätten beim Erhitzen in Chlorgas 0·087 g verloren, so ist der Bromgehalt desselben: $0{\cdot}087 \,.\, 1{\cdot}7975 = 0{\cdot}15638$ g. Diese entsprechen 0·3675 g Bromsilber, es bleiben also für Chlorsilber: $1{\cdot}520 - 0{\cdot}3675 = 1{\cdot}1525$ g $= 0{\cdot}28511$ g Chlor.

Mohr[1]) empfiehlt, die Lösungen, welche Bromide und Chloride enthalten, mit einer titrirten Silberlösung ganz auszufällen und das Gewicht des Niederschlages zu bestimmen. Man hat dann alle Daten zur Berechnung der Menge des Chlors und Broms. Man berechnet nämlich aus der Menge der verbrauchten Silberlösung, wie viel dieselbe reines Chlorsilber geliefert haben würde; der Niederschlag wiegt mehr, in dem Maasse als mehr Brom vorhanden war. Die Differenz der Gewichte, multiplicirt mit 1·7975, ergibt die Menge des Broms in dem Niederschlage.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 113. 76.

Wackenroder empfiehlt, das durch Fällung erhaltene Gemenge aus Chlorsilber und Bromsilber in einer Kugelröhre durch Wasserstoffgas zu reduciren. Aus dem Gewichte des so erhaltenen metallischen Silbers kann dann, wie angegeben, die fragliche Differenz gefunden werden. Man erkennt, dass diese Reduction auch als Controle des ersten Versuches dienen kann, dass man nach der Umwandlung des Gemenges in Chlorsilber und nach der Wägung des Chlorsilbers, nachträglich noch dessen Reduction vornehmen kann. Jeder beim Wägen des Silbers begangene Fehler wird aber bei der Berechnung des Silbers auf Chlorsilber vergrössert.

Auch in chlorhaltigem Brom kann begreiflich die Menge des Broms und Chlors auf eine der angegebenen Weisen ermittelt werden. Man löst z. B. eine in einem Glaskügelchen abgewogene Menge des durch Chlorcalcium getrockneten Broms in wässriger schwefliger Säure und fällt aus der Lösung, welche Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure neben Schwefelsäure und unzersetzter schwefliger Säure enthält, durch Silberlösung Bromsilber und Chlorsilber. Nachdem man den Niederschlag mit Salpetersäure digerirt hat, um etwa dabei befindliches schwefligsaures Silber zu entfernen, wird derselbe ausgewaschen, getrocknet, geschmolzen und gewogen. Der Niederschlag wiegt weniger als die Menge Bromsilber, welche sich aus der angewandten Menge des Broms (dies als rein angenommen) berechnet. Die Differenz dividirt durch 1·692 ergibt die Menge des Chlors. Angenommen, man habe 0·8355 g Brom angewandt und 1·9033 g Bromsilber und Chlorsilber erhalten. 0·8355 g reines Brom würden 1·9634 g Bromsilber gegeben haben; es sind also 1·9634 — 1·9033 = 0·0601 g Niederschlag weniger erhalten worden. Der Gehalt an Chlor in den 0·8355 g Brom ist danach $\frac{0{\cdot}0601}{1{\cdot}692} = 0{\cdot}03555$ g[1]), was nahezu 4·25 Proc. beträgt. Die allgemeine Formel ist:

$$\text{Chlor: } x = \frac{B - 2{\cdot}35\,.\,A}{1{\cdot}692},$$

in welcher B das Gewicht des Silberniederschlags, A die Menge des angewandten Broms, 2·35 den Quotienten: $\frac{\text{Ag Br}}{\text{Br}}$, 1·692 die Differenz: $\frac{\text{Ag Br}}{\text{Br}} - \frac{\text{Ag Cl}}{\text{Cl}}$ bedeutet. Für unser Beispiel ist daher die Formel:

$$\frac{1{\cdot}9033 - 2{\cdot}35 \cdot 0{\cdot}8355}{1{\cdot}692}.$$

Mohr löst das chlorhaltige Brom in einer überschüssigen Menge von $^1/_{20}$-Normal-Arsenigsäurelösung (vergl. bei Jod), für 0·8 g Brom in mehr als 100 cbcm derselben, und titrirt die unverändert gebliebene arsenige Säure. Werden A Gewichtstheile Brom genommen und m cbcm Arsenlösung verbraucht, so ist die Menge des reinen Broms: $x = m - \frac{A\,.\,0{\cdot}00355}{0{\cdot}00445}$. Die Menge des Chlors natürlich $A - x$.

[1]) Anstatt die Differenz durch 1·692 zu dividiren, kann man sie auch mit 0·5915 multipliciren.

Auch colorimetrisch kann das Brom neben Chlor bestimmt werden, indem man eine bestimmte Menge der Lösung mit Chlorwasser und einem bestimmten Volum Aether schüttelt und die erhaltene Färbung desselben mit der von eben so behandelten Probeflüssigkeiten, die eine bestimmte Menge von Bromkalium enthalten, vergleicht [1]). Die Methode gibt natürlich nur annähernd genaue Resultate und wird nur bei bromarmen Salzgemengen und bei Salzsoolen angewandt. Reimann [2]) wendet statt Aether Chloroform an.

Field [3]) theilt die Flüssigkeit, in welcher Bromide und Chloride vorkommen, in zwei gleiche Theile, fällt beide Theile vollständig mit salpetersaurem Silber und süsst die Niederschläge sorgfältig aus. Der eine Niederschlag wird dann ohne weiteres getrocknet und gewogen, der andere aber zuvor mit einer Lösung von Bromkalium längere Zeit hindurch digerirt, wodurch das vorhandene Chlorsilber vollständig in Bromsilber sich umwandelt. Aus der Gewichtsdifferenz der beiden Niederschläge (der zweite wiegt begreiflich mehr, weil in ihm 35·5 Chlor durch 80 Brom vertreten sind) lässt sich die Menge des Chlorsilbers berechnen. Es verhält sich nämlich die Differenz zwischen den Atomgewichten des Broms und Chlors (sie ist 44·5) zum Moleculargewicht des Chlorsilbers (143·5) wie die Differenz (d) zwischen dem ersten und zweiten Niederschlage zu dem in dem ersten Niederschlage enthaltenen Chlorsilber (x). Also $44{\cdot}5 : 143{\cdot}5 = d : x$ (siehe bei Jod).

Wie die indirecte Analyse im Allgemeinen nur dann Resultate liefert, welche Vertrauen verdienen, wenn die Quantitäten der durch dieselbe zu bestimmenden Körper nicht zu sehr verschieden sind, so auch in unserem Falle. Würde man durch dieselbe das Brom in Salzwassern bestimmen wollen, in denen die Menge der Bromide nur etwa $^1/_{1000}$ von der Menge der Chloride beträgt, so würden Fehler von 100 Proc. und darüber vorkommen können. Man berücksichtige, dass niemals mit absoluter Genauigkeit gearbeitet werden kann, dass die unvermeidlichen Versuchsfehler in diesem Falle einen ausserordentlich grossen Einfluss ausüben müssen. Wenn daher geringe Mengen von Bromiden neben grossen Mengen von Chloriden vorkommen, so ist es unerlässlich so zu arbeiten, dass ein an Bromsilber reicherer Silberniederschlag erhalten werde. Dazu sind die folgenden Wege in Vorschlag gebracht worden.

Dampft man ein bromhaltiges Salzwasser, nachdem man es durch kohlensaures Natrium schwach alkalisch gemacht hat, zur Trockne und behandelt man den Salzrückstand mit heissem Alkohol, so löst dieser die Bromide und lässt den grössten Theil der Chloride ungelöst. Der Alkoholauszug wird dann verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung angesäuert und mit Silberlösung gefällt.

Die Thatsache, dass das Brom vor dem Chlor auftritt, wenn man eine Lösung von Bromiden und Chloriden mit Braunstein und Salzsäure erhitzt, ist ebenfalls benutzbar, um das Brom von dem grösseren Theile der Chloride zu trennen. Man führt das Erhitzen in einem Destillirapparate aus und lässt das auftretende Brom, dem später Chlor folgt, von verdünnter Ammoniakflüssigkeit absorbiren. Der Punkt, wo man mit dem Er-

[1]) Heine, J. pr. Chem. **36**, 184; Fehling, das. **45**, 269. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **115**, 140. — [3]) J. pr. Chem. **73**, 406.

hitzen aufzuhören hat, ist an der Farbe des auftretenden Chlorgases leicht zu erkennen. Aus der entstandenen Lösung von Bromammonium und Chlorammonium fällt man, nachdem sie mit Salpetersäure angesäuert worden, durch Silberlösung Bromsilber und Chlorsilber. Diese Methode ist aber nur annähernd genau, da bei der Einwirkung von Chlor auf Ammoniak auch Chlorsäure-Salz entsteht (vergl. S. 302).

Fehling[1]) machte zuerst bekannt, dass aus einer Lösung von Bromiden und Chloriden durch Silberlösung das Brom vor dem Chlor gefällt wird. Man hat also nur zu der Lösung eine der Menge der vorhandenen Bromide etwas mehr als entsprechende Menge der Silberlösung zuzusetzen, um einen Niederschlag zu erhalten, in welchem sich alles Brom als Bromsilber, nur ein Theil des Chlors als Chlorsilber befindet. Diese partielle Fällung der Lösung ist kalt auszuführen und es ist erforderlich, den entstandenen Niederschlag mit der Flüssigkeit längere Zeit in Berührung zu lassen und sehr häufig und anhaltend umzuschütteln. Das Unangenehme, was dieses Verfahren der Concentration des Broms hat, ist, dass sich der Niederschlag, weil er in einer an Chloriden (meist Kochsalz) sehr reichen Flüssigkeit entsteht, sich sehr schwierig ablagert und dass sich die Flüssigkeit von ihm schwierig abfiltriren lässt[2]).

1) J. pr. Chem. 45, 269 u. f.

2) Otto bemerkt hierbei, dass er diese Methode zur Concentration des Broms schon lange vor Fehling gefunden habe.

Brom und Wasserstoff.

Mit Wasserstoff bildet das Brom wie das Chlor nur eine Verbindung, die gasförmige Bromwasserstoffsäure: HBr, das völlige Analogon der Chlorwasserstoffsäure HCl, aber leichter zersetzbar als diese.

Bromwasserstoffsäure.

Literatur: Balard, Ann. chim. phys. **32**, 347. — Corenwinder, Ann. chim. phys. (3) **34**, 77. — Löwig, Das Brom und seine chemischen Verhältnisse, Heidelberg, 1829. — Millon, Ann. Chem. Pharm. **41**, 238.

Formel: HBr. — Moleculargewicht = 81 (nach Stas 80·75). — Specif. Gewicht = 2·79703. — Volumgewicht = 40·375. 1 Liter des Gases wiegt bei 0^0 und 0·76 m Druck 3·6167 g. — Zusammensetzung in 100: H = 1·24, Br = 98·76.

Die Bromwasserstoffsäure ist ein farbloses, stark saures Gas, das an der Luft Nebel bildet und von Wasser in sehr bedeutender Menge absorbirt wird, daher nicht über Wasser aufgefangen werden kann, sondern über Quecksilber aufgefangen werden muss.

Wie schon früher (S. 396) angegeben ist, vereinigen sich Bromdampf und Wasserstoffgas nicht direct bei gewöhnlicher Temperatur, selbst nicht im Sonnenlichte, aber durch eine Flamme wird die Vereinigung herbeigeführt (sie erfolgt ohne Explosion), ebenso durch den elektrischen Funken und durch Platinschwamm, wenn man in gelinder Wärme ein Gemenge von Bromdampf und Wasserstoffgas über denselben leitet (Corenwinder). Angezündetes Wasserstoffgas verbrennt in Bromdampf zu Bromwasserstoffsäure (vergl. S. 396).

Ebenso wurde a. a. O. schon gesagt, dass das Brom sehr gewöhnlich Bromwasserstoffsäure gebe, wenn es mit wasserstoffhaltigen Körpern zusammentreffe, z. B. mit Ammoniak, dass es unter Mitwirkung von Licht oder hoher Temperatur sogar das Wasser zersetze und dass die Zersetzung des Wassers und Bildung von Bromwasserstoffsäure sehr leicht bei gleichzeitigem Vorhandensein von oxydirbaren Körpern erfolge.

Man erhält bekanntlich Chlorwasserstoffsäuregas, wenn man Chlornatrium mit concentrirter, oder doch nur sehr mässig verdünnter Schwefelsäure, in einem Gasentwickelungsapparate erwärmt (S. 309). Aus Bromnatrium (oder Bromkalium) und Schwefelsäure ist auf diese Weise nicht reines Bromwasserstoffsäuregas zu erhalten, sondern es tritt ein Gemisch von Bromwasserstoffsäuregas, Bromdampf und Schwefligsäuregas auf. Die Schwefelsäure wird nämlich durch einen Theil der gebildeten Bromwasserstoffsäure zu schwefliger Säure reducirt, indem gleichzeitig freies Brom entsteht:

$$2KBr + 2H_2SO_4 = 2HBr + 2HKSO_4$$
$$H_2SO_4 + 2HBr = SO_2 + 2H_2O + Br_2.$$

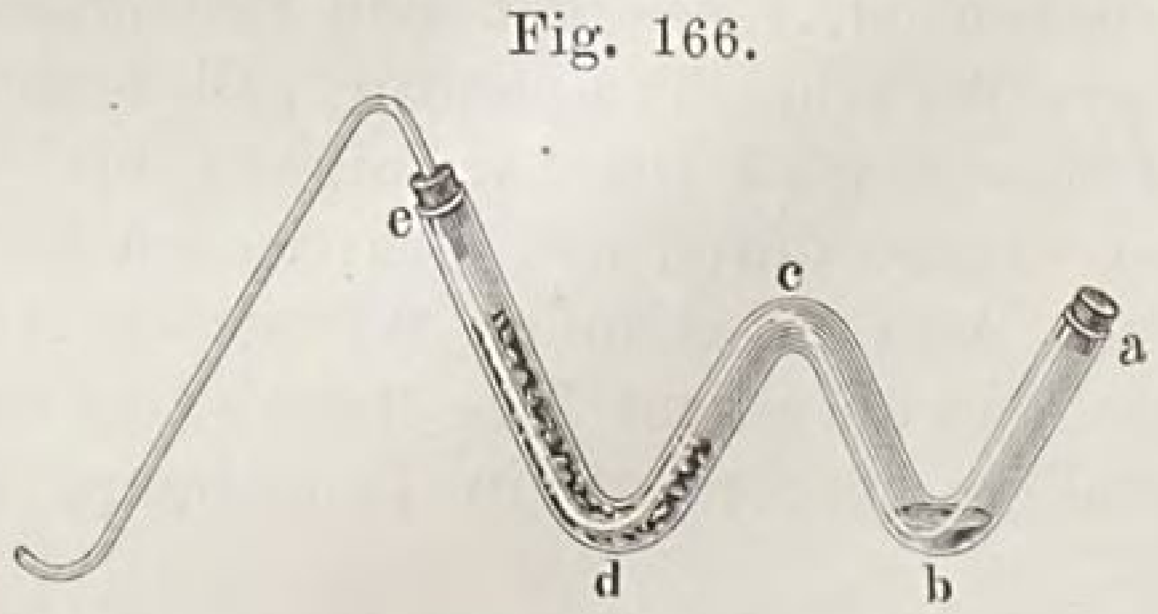
Wie viel Brom hierbei im Verhältniss zur Bromwasserstoffsäure gebildet wird, d. h. wie gross der Factor ist, mit dem die erste Gleichung multiplicirt werden muss, hängt von der Concentration der Schwefelsäure und von der Temperatur, bei welcher die Reaction vor sich geht, ab. Je concentrirter die Schwefelsäure und je höher die Temperatur ist, desto mehr freies Brom und dem entsprechend schweflige Säure bildet sich. Wendet man an Stelle eines alkalischen Bromürs das eines Alkalierdmetalls an, z. B. Bromcalcium und fügt eine kleine Menge Wasser hinzu, so wird nach A. Bertrand[1]) die Bromwasserstoffsäure nicht zersetzt. Nach ihm sind die besten Verhältnisse 100 g Bromcalcium, 50 g Wasser und 100 g Schwefelsäure.

Nimmt man anstatt der Schwefelsäure concentrirte Phosphorsäurelösung, so resultirt reines Bromwasserstoffsäuregas, weil die Phosphorsäure nicht reducirt wird. Die Reaction geht nach Bertrand regelmässig von statten, wenn man 100 g Bromkalium, 100 g Phosphorsäure und 300 g Wasser nimmt. Gewöhnlich stellt man die Bromwasserstoffsäure durch Einwirkung von Brom auf Phosphor bei Gegenwart von Wasser dar. Es entstehen dann Bromwasserstoff- und Phosphorsäure:

$$5Br + P + 4H_2O = 5HBr + H_3PO_4.$$

Bei Anwendung des gewöhnlichen Phosphors ist die Reaction äusserst heftig, man muss mit der grössten Vorsicht operiren, soll nicht eine Explosion eintreten, die wegen des brennend umhergeschleuderten Phosphors sehr gefährlich ist. Am sichersten operirt man mit dem Fig. 166 abgebildeten Apparate, einer, wie ersichtlich, dreimal gebogenen, an beiden Seiten offenen Glasröhre. In die Biegung *d* kommen einige Stücke Phosphor, auf diese, in den Schenkel *d e* Glasstücke, welche mit Wasser benetzt sind; in die Biegung *b* giesst man durch *a* etwas Brom. Nachdem *a* mit einem Korke geschlossen und in *e* ein Gasleitungsrohr mittelst eines Korkes befestigt ist, verflüchtigt man das Brom sehr allmälig, indem man der Biegung *b* eine glühende Kohle nähert. Der Bromdampf gelangt zu

Fig. 166.



[1]) Compt. rend. 82, 96.

dem Phosphor, es entsteht Bromphosphor, der aber durch das Wasser auf den Glasstücken sogleich wieder zersetzt wird, wie oben angegeben. Die Menge des Wassers muss sehr gering sein, weil sonst das Bromwasserstoffsäuregas von demselben gelöst und zurückgehalten wird.

Wird statt des gewöhnlichen Phosphors die rothe Modification desselben, der rothe Phosphor, genommen, so ist die Reaction minder heftig. Man bedient sich dann des Apparates, Fig. 167. In den mit einem Scheidetrichter versehenen Kolben bringt man einen Theil amorphen Phosphors, der mit einer bedeutenden Menge von trocknem Sand [1]) gemischt ist, bedeckt das Ganze, nachdem es befeuchtet, mit einer Schicht trockenen Sandes und lässt nun allmälig zehn Theile Brom zufliessen. Es entsteht hierbei anfangs eine Feuererscheinung, die jedoch gefahrlos ist. Zum Schlusse der Operation unterstützt man die Gasentwickelung durch gelindes Erwärmen. Um die entweichende Bromwasserstoffsäure von mitgerissenem Brom zu befreien, wird sie durch ein Uförmiges Rohr geleitet, welches mit Glasscherben, die mit concentrirter Bromwasserstoffsäure [2]) benetzt sind, und Stücken gewöhnlichen Phosphors gefüllt ist. Um das Gas zu trocknen, muss man es durch ein mit Stücken von Chlorcalcium gefülltes Rohr oder durch ein solches, welches Phosphorsäureanhydrid enthält, hindurchleiten. Anstatt des Broms kann man auch zweckmässig eine Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure anwenden. In diesem Falle kann man den amorphen Phosphor direct ohne Zusatz von Sand anwenden.

Fig. 167.



Leitet man das Gas zur Darstellung von wässriger concentrirter Säure in Wasser, so hat man Acht zu geben, dass die Flüssigkeit nicht in den Kolben aufgesogen wird. Man schaltet zweckmässig ein Kugelrohr oder eine Retorte, wie Fig. 168 zeigt, ein, es kann dann die Flüssigkeit, wenn der Hals der Retorte nicht zu tief eintaucht, nur bis in den Bauch derselben gelangen.

Früher wurde die Bromwasserstoffsäure auch wohl durch Zersetzung von Drei- oder Fünffachbromphosphor mit Wasser dargestellt:

$$PBr_3 + 3H_2O = PO_3H_3 + 3BrH$$

$$PBr_5 + 4H_2O = PO_4H_3 + 5BrH.$$

[1]) Linnemann, Ann. Chem. Pharm. **161**, 198 Anmerkung.

[2]) Wendet man statt derselben Wasser an, so kann durch die Wärme, welche bei der Absorption der Bromwasserstoffsäure frei wird, der Phosphor schmelzen und so das Rohr verstopft werden.

Die durch Zersetzung von Phosphorbromür erhaltene Säure ist aber nach Kekulé[1]) stets mit viel Phosphorbromür verunreinigt, und muss daher destillirt werden.

Andere Methoden zur Darstellung des Gases sind noch folgende:

Mène[2]) bringt 6 Thle. schwefligsaures Natrium, 3 Thle. Brom und 1 Thl. Wasser zusammen. Das Brom wirkt hier, wie gewöhnlich, durch Wasserzersetzung oxydirend, es veranlasst die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure:

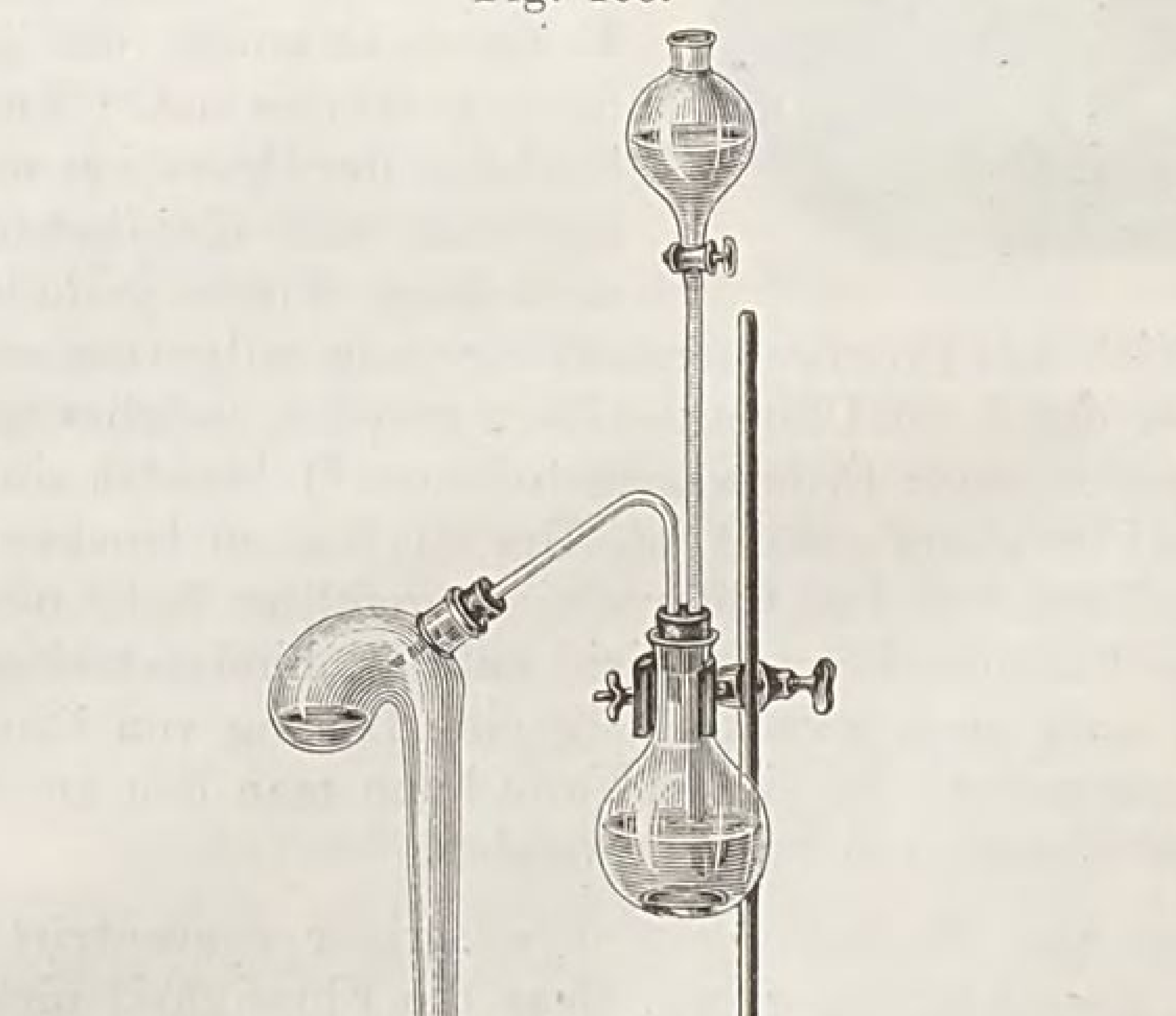
$$Na_2SO_3 + H_2O + Br_2 = Na_2SO_4 + 2HBr.$$

Anstatt des schwefligsauren Natriums kann man auch unterschwefligsaures Natrium, das in jeder beliebigen Quantität im Handel zu haben ist, anwenden (Gladstone)[3]):

$$Na_2S_2O_3 + H_2O + Br_2 = Na_2SO_4 + S + 2HBr.$$

Champion und Pellet[4]) leiten Dämpfe von Brom in Paraffin, das in einer tubulirten Retorte auf 185° erhitzt ist. Es entstehen zuerst neben Bromwasserstoff Bromsubstitutionsproducte, die sich aber später unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure zersetzen.

Fig. 168.



A. Naumann[5]) übergiesst Brom mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein (vgl. S. 397). Sobald die Flüssigkeit sich mit Bromwasserstoff gesättigt hat, entweicht Bromwasserstoffgas in regelmässigem Strome. Die erhaltene über dem Bromschwefel stehende wässrige Säure kann etwas von Zersetzung des Bromschwefels herrührende Schwefelsäure enthalten. Der gebildete Bromschwefel wäre mit heissem Wasser zu zersetzen und die entstehende Lösung für weitere Darstellungen entweder als Lösungsmittel des Broms oder nach Abdestilliren von der gebildeten Schwefelsäure als Vorlegflüssigkeit zu verwenden.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **130**, 15. — [2]) Compt. rend. **28**, 478; Ann. Chem. Pharm. **72**, 225. — [3]) J. pr. Chem. **49**, 44 Anmerkung. — [4]) Compt. rend. **70**, 620. — [5]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1577.

Nach Hautefeuille[1]) soll auch durch Einleiten von Jodwasserstoff in Brom ein leicht regulirbarer Strom von Bromwasserstoff (dem etwas freies Brom beigemengt ist) sich erhalten lassen.

Das Bromwasserstoffsäuregas ist wie gesagt farblos und bildet an der Luft, mit deren Wasserdampf, weisse saure Nebel. Es riecht wie Chlorwasserstoffsäuregas und wird vom Wasser mit gleicher Begierde absorbirt wie dies. Durch eine Temperatur von — 73° C. wurde es von Faraday zu einer Flüssigkeit verdichtet, deren Tension bei dieser Temperatur geringer war als eine Atmosphäre und welche in noch grösserer Kälte krystallinisch erstarrte.

Melsens[2]) bringt zur Verflüssigung der Säure mit Bromwasserstoff gesättigte Holzkohle in den einen Schenkel einer knieförmig gebogenen Röhre (Fig. 134, S. 285), schmilzt zu und erhitzt den Schenkel im Wasserbad, während er den anderen abkühlt.

Chlorgas scheidet aus dem Gase das Brom ab, indem Chlorwasserstoff entsteht; Kalium und mehrere andere Metalle entziehen ihm das Brom und lassen Wasserstoffgas zurück. Zerlegt man das Gas in der Seite 311 angegebenen Weise durch Natriumamalgam, so hinterbleibt die Hälfte vom angewandten Volumen des Gases als Wasserstoffgas. 1 Vol. Bromdampf verbindet sich also mit 1 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Bromwasserstoffsäure Das specif. Gewicht des Gases ist daher:

$^1/_2$ Vol. Bromdampf	= 2·7624
$^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas . . .	= 0·03463
1 Vol. Bromwasserstoffgas .	= 2·79703

Das gefundene specif. Gewicht ist 2·73. Gleiche Volume Bromdampf und Wasserstoffgas vereinigen sich also ohne Verdichtung. Es werden dabei für das Molecül Säure 8440 Wärmeeinheiten entwickelt[3]). Die Bildungswärme der wässerigen Säure (Br, H, Aq) beträgt 28 380 Wärmeeinheiten. Das Refractionsäquivalent[4]) der Bromwasserstoffsäure ist 20·63.

Die wässerige Lösung der Bromwasserstoffsäure ist die flüssige Bromwasserstoffsäure, das Analogon der flüssigen, wässerigen Salzsäure. Sie kann durch Einleiten des Gases in Wasser, wie dies vorhin beschrieben, erhalten werden, aber es gibt auch bequemere Wege zur Darstellung derselben, in nicht höchst concentrirtem Zustande, wie sich unten zeigen wird. Die möglichst concentrirte wässerige Bromwasserstoffsäure entspricht der Formel HBr, H_2O und enthält 82·02 Proc. HBr. Das specif. Gewicht derselben ist 1·78, so dass 1 cbcm 1·46 g HBr enthält. H. Topsoë[5]) gibt folgende Tabelle des Gehalts an Bromwasserstoffgas bei verschiedenen specif. Gewichten:

[1]) Compt. rend. 64, 705. — [2]) Compt. rend. 77, 781. — [3]) Thomsen, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533. — [4]) Gladstone, Phil. Mag. (4) 36, 311. — [5]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 464.

Temperatur	Specif. Gew.	Proc. HBr	Temperatur	Specif. Gew.	Proc. HBr
14⁰	1·055	7·67	13⁰	1·335	36·67
14⁰	1·075	10·19	13⁰	1·349	37·86
14⁰	1·089	11·94	13⁰	1·368	39·13
14⁰	1·097	12·96	13⁰	1·419	43·12
14⁰	1·118	15·37	13⁰	1·431	43·99
14⁰	1·131	16·92	13⁰	1·438	44·62
14⁰	1·164	20·65	14⁰	1·451	45·45
13⁰	1·200	24·35	13⁰	1·460	46·09
13⁰	1·232	27·62	14⁰	1·485	47·87
13⁰	1·253	29·68	14⁰	1·490	48·17
13⁰	1·302	33·84			

Wright[1]) fand folgende Zahlen:

Procente von HBr	Specif. Gew. bei 15⁰ C.
10·4	1·080
23·5	1·190
30·0	1·248
40·8	1·385
48·5	1·475
49·8	1·515

Das Volum des Wassers wird bei der Aufnahme des Bromwasserstoffs etwas vergrössert; nach Berthelot[2]) ist das Molecularvolum, wenn n die Anzahl der Molecüle Wasser auf 1 Mol. Bromwasserstoff ausdrückt:

$$= 18n + \frac{7}{n} + 25{\cdot}5.$$

Bei der Absorption der Bromwasserstoffsäure von Wasser wird eine bedeutende Wärmemenge entwickelt, und zwar werden nach Thomsen[3]) für 1 Mol. Säure (und 400 Mol. Wasser) 19940, nach Favre[4]) 19084, nach Berthelot[5]) für 1 Mol. trockner Säure (und 230 bis 760 Mol. Wasser) 20000, für 1 Mol. mit Wasserdampf gesättigter Säure 20160 Wärmeeinheiten frei. Auch beim Verdünnen von concentrirter wässeriger Bromwasserstoffsäure mit Wasser wird Wärme frei. Sind in einer Lösung

[1]) Chem. News **23**, 242. — [2]) Compt. rend. **76**, 679. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 710. — [4]) Ann. chim. phys. (5) **1**, 209. — [5]) Compt. rend. **76**, 679.

auf 1 Mol. Säure n Mol. Wasser enthalten ($HBr + n\,H_2O$), so ist die beim Verdünnen mit viel Wasser (100 bis 250 Mol.) frei werdende Wärmemenge durch die Gleichung:

$$Q = \frac{12060}{n} - 200$$

ausgedrückt. Für Werthe von $n = 40$ oder darüber hinaus ist das Glied 200 wegzulassen. Die grösste Löslichkeit der Bromwasserstoffsäure stimmt mit der grössten Auflösungswärme überein (Berthelot). Bei der Absorption der Bromwasserstoffsäure durch Kohle werden nach P. A. Favre[1]) für das Molecül 15 500 Wärmeeinheiten entwickelt.

Die flüssige Säure ist farblos, stark sauer, bleibt an der Luft unverändert, wird nicht durch den Sauerstoff der Luft zersetzt, wie Jodwasserstoffsäure, raucht in concentrirtem Zustande. Beim Erhitzen verhält sie sich wie die flüssige Salzsäure; die sehr concentrirte entlässt anfangs feuchtes Gas und ihr Siedepunkt erhöht sich bei gewöhnlichem Barometerstande auf 126° C., wo dann eine Säure von 47·8 Proc. zurückgeblieben ist, die nun unverändert destillirt. Verdünnte Säure gibt anfangs noch verdünntere Säure, ihr Siedepunkt steigt ebenfalls bis 126° C., dann destillirt der Rückstand unverändert. Man hielt die Säure von constantem Siedepunkte für ein bestimmtes Hydrat, der Formel: $HBr + 5\,H_2O$ entsprechend, aber Roscoe[2]) hat gezeigt, dass, wie bei der Salzsäure, der Barometerstand nicht allein auf den Siedepunkt, sondern auch auf die Concentration Einfluss hat. Eine Säure von 48 Proc. Gehalt unter dem Drucke von 1952 mm destillirt, gab einen Rückstand von 46·3 Proc. Gehalt (siehe bei Salzsäure Seite 320).

Ebenso wie bei Salzsäure entweicht auch beim Einleiten von trockner Luft in concentrirte wässerige Bromwasserstoffsäure Bromwasserstoffgas, so lange bis eine bei der betreffenden Temperatur constant siedende Säure entsteht. Der Gehalt der bei 16° entstehenden Säure beträgt 51·65 Proc., der bei 100° zurückbleibenden 49·35 Proc.

Da sich eine Säure von bedeutender Concentration (47·8 Proc.) destilliren lässt, so hat man nicht nöthig solche Säure, oder noch verdünntere, durch Einleiten von Bromwasserstoffsäuregas in Wasser darzustellen, sondern man kann für die Darstellung solcher Säure das Verfahren zur Darstellung des Gases so abändern, dass durch Destillation sofort die wässerige Säure erhalten wird. Man übergiesst z. B. Brom mit Wasser und setzt nach und nach Phosphor in kleinen Mengen zu, unter möglichster Abkühlung. Besonders anfangs ist die Reaction sehr heftig, hat sich aber etwas Bromwasserstoffsäure gebildet, so löst sich in dieser das Brom auf und die Reaction ist dann minder heftig. Bei Anwendung von rothem Phosphor verläuft begreiflich auch hier der Process viel ruhiger; er ist beendet, wenn die Flüssigkeit farblos geworden; sie wird dann destillirt. Nach H. Topsoë wendet man zweckmässig auf 1 Thl. amorphen Phosphor 15 Thle. Wasser und 10 Thle. Brom an. Auf den Kolben, in dem man die Einwirkung vornimmt, ist mittelst eines Korkes ein das Brom enthaltender Scheidetrichter und eine Kugelvorlage, die mit einem Theile des Wassers gefüllt ist, aufgesetzt, um entweichendes Gas aufzunehmen.

1) Ann. chim. phys. (5) **1**, 209. — 2) Ann. Chem. Pharm. **116**, 214.

Beim Zutröpfeln des Broms vollzieht sich die Umsetzung ziemlich ruhig und wird gegen Ende durch Erhitzen vollendet. Zur Darstellung einer stärkeren Säure wendet Topsoë auf 5 Thle. Brom nur 1 Thl. Wasser an und leitet das sich entwickelnde Gas in eine wie oben dargestellte Säure.

Markoe[1]) bringt zur Darstellung grösserer Mengen von Bromwasserstoffsäure in ein steinernes Gefäss, in welches durch einen Trichter eine lange Röhre bis fast auf den Boden geführt ist, 1 l Wasser und 1 Pfd. Phosphor und füllt schliesslich das Gefäss halb mit Eis. Auch der Trichter wird bis zu einem Drittel mit Eis gefüllt und dann durch dieses das vorher gekühlte Brom (ca. 3 bis 4 Pfd.) allmälig in das Gefäss gebracht. Nach Beendigung der Reaction giesst man die Flüssigkeit vom überschüssigen Phosphor ab und destillirt. — Auch das Verfahren von Mène und Gladstone kann in ähnlicher Weise abgeändert werden, das heisst, man kann dabei mehr Wasser nehmen, und dann destilliren.

Da verdünnte Schwefelsäure nicht zersetzend auf Bromwasserstoffsäure wirkt, so lässt sich durch Destillation von Bromkalium (oder Bromnatrium) mit solcher Säure die flüssige Bromwasserstoffsäure bereiten. 1 Thl. Bromkalium, $^3/_4$ Thle. Schwefelsäure und 12 Thle. Wasser empfiehlt Löwig. — Glover destillirt Brombarium mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist. (Vgl. S. 406.)

Auch durch Einwirkung von Brom auf Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser, lässt sich die flüssige Säure sehr zweckmässig darstellen. Man übergiesst eine kleine Menge Brom mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff hinzu bis zur vollständigen Entfärbung. In der so entstandenen verdünnten Lösung von Bromwasserstoffsäure löst man wieder Brom, leitet von Neuem Schwefelwasserstoff ein und so fort bis die Säure hinreichend concentrirt geworden. Sehr gut eignet sich für den Process eine Retorte, welche man so legt, wie für die Bereitung von Chlorwasser (Seite 282); man wird dann nicht von Schwefelwasserstoff belästigt. Das Brom deplacirt den Schwefel, aber gleichzeitig wird ein Theil von diesem, unter Mitwirkung des Wassers zu Schwefelsäure oxydirt. Die von dem ausgeschiedenen Schwefel abgegossene Säure muss deshalb destillirt werden[2]). Bei Gegenwart von überschüssigem Schwefel bildet sich Bromschwefel. Der bei der Umsetzung verlaufende Process ist schon Seite 397 besprochen.

Das chemische Verhalten der flüssigen Bromwasserstoffsäure ist begreiflich das des Gases und ist dem der Salzsäure ganz ähnlich. Sie löst als Bromide die Metalle, welche von Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung gelöst werden, unter derselben Erscheinung, gibt mit Metalloxyden Wasser und Bromide, mit Superoxyden und starken Säuren Wasser, Bromid und Brom. Chlor scheidet Brom aus ihr ab. Mit Salpetersäure gemischt entsteht ein Königswasser, das Gold und Platin löst. Brom löst sich in ihr in reichlicher Menge zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche als ein Wasserstoffsuperbromid betrachtet werden kann (Seite 322). Bei der Neutralisation der Bromwasserstoffsäure durch Natronhydrat (in verdünnter Lösung) werden nach Thomsen[3]) pro Molecül 13748, durch

[1]) Pharm. Ztschr. für Russland **14**, 689; Chem. Centr. 1876, 127. — [2]) Balard, Harms, Arch. Pharm. (2) **86**, 148. — [3]) Pogg. Ann. **138**, 201; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533.

Kalihydrat 13 750 (nach Berthelot[1]) 13 500) Wärmeeinheiten entwickelt, bei der Bildung von Bromammonium aus trocknem Bromwasserstoff und trocknem Ammoniak 45 030 Wärmeeinheiten. Die Avidität (vergl. S. 337) der Bromwasserstoffsäure ist 0·89 [2]).

Gegen die Reagentien verhält sich die Bromwasserstoffsäure, abgesehen von der sauren Reaction, wie die Lösung der Bromide, sie ist ja Wasserstoffbromid, und alle Mittel zur Erkennung und quantitativen Bestimmung des Broms in Bromiden, dienen auch bei ihr (Seite 398), Silberlösung fällt daraus gelblich weisses Bromsilber in käsigen Flocken, das unlöslich ist auf Zusatz von Salpetersäure, sehr wenig löslich in Ammoniakflüssigkeit, während Chlorsilber weiss ist und von Ammoniakflüssigkeit sehr leicht gelöst wird.

[1]) Compt. rend. **67**, 308. — [2]) Thomsen, Pogg. Ann. **140**, 505.

Brom und Chlor.

Literatur: Balard, Ann. chim. phys. 32, 337; Pogg. Ann. 8, 114. — Löwig, Das Brom und seine chemischen Verhältnisse, Heidelberg, S. 64. — W. Bornemann, Ueber Chlorjod, Bromjod, Chlorbrom und deren Verhalten gegen Wasser, Inaugural-Dissertation, Tübingen 1877; Ann. Chem. 189, 183.

Chlorbrom. — Formel: BrCl. — Moleculargewicht = 115·5 (nach Stas 115·118). In 100: Br = 69·28, Cl = 30·72.

Chlor wird von Brom in beträchtlicher Menge absorbirt, es entsteht eine rothgelbe sehr flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, welche röthlich gelbe, die Augen zu Thränen reizende Dämpfe gibt, in Wasser sich mit hellgelber Farbe löst und stark bleichend wirkt. Hat man bei dem Einleiten des Chlors das Brom stark abgekühlt, so resultirt als Endproduct die Verbindung BrCl, während beim Einleiten bei gewöhnlicher Temperatur stets weniger Chlor, als diese Formel verlangt, aufgenommen wird (Bornemann). Die Verbindung BrCl ist nur bei Temperaturen unter 10^0 beständig, oberhalb derselben zerfällt sie unter Entwickelung von Chlor. Bringt man das abgekühlte Chlorbrom mit Wasser zusammen, so bildet sich eine braungelbe krystallinische Masse, welche die Zusammensetzung $BrCl + 10H_2O$ besitzt[1]) (Bornemann). Dieselbe ist aber vielleicht nur ein Gemenge von $Cl_2 + 10H_2O$ und $Br_2 + 10H_2O$.

Bei der Einwirkung von Alkalien auf Chlorbrom entstehen Bromsäure-Salz und Chlorid; auf dieses Verhalten gründete Berzelius seine Methode, Brom von Chlor zu scheiden.

Der hellgelben wässerigen Lösung von Chlorbrom, wie sie z. B. durch Vermischen von Chlorwasser und Bromwasser zu erhalten ist, entziehen reducirende Substanzen, wie Zinkfeilspäne, Eisenfeilspäne, gepulverter Schwefel, schweflige Säure u. s. w. zunächst das Chlor und die Lösung färbt sich braun von freiem Brom. Eine grössere Menge der erwähnten Substanzen nimmt dann aber auch das Brom weg, entfärbt die Flüssig-

[1]) Löwig gab dafür die Formel $BrCl + 5H_2O$.

keit; aber Oxalsäure, die nur durch Chlor, nicht durch Brom zu Kohlensäure oxydirt wird, macht hiervon eine Ausnahme. Schüttelt man die wässerige Lösung des Chlorbroms mit Aether, so nimmt dieser das Chlorbrom auf; durch vorsichtigen Zusatz von reducirenden Substanzen kann man dann das Chlor beseitigen, so dass an die Stelle der hellgelben Färbung die durch Brom veranlasste dunklere Färbung zum Vorschein kommt (Schönbein[1]).

[1]) J. pr. Chem. 88, 483.

Brom und Sauerstoff.

Literatur: W. Dancer, Chem. Soc. J. **15**, 477; Ann. Chem. Pharm. **125**, 237. — Balard, J. pr. Chem. **4**, 165; Ann. chim. phys. **32**, 337. — Serullas, Ann. chim. phys. **45**, 203. — Rammelsberg, Pogg. Ann. **52**, 79; J. pr. Chem. **22**, 364; Pogg. Ann. **55**, 63; J. pr. Chem. **25**, 225. — Riche, Compt. rend. **46**, 348. — H. Kämmerer, J. pr. Chem. **85**, 452; **90**, 190; Pogg. Ann. **138**, 390. — P. Muir, Chem. Soc. J. 1876, **2**, 469.

Das Brom kann ebenso wenig wie das Chlor mit Sauerstoff direct verbunden werden, aber auf indirectem Wege lassen sich Verbindungen der beiden Elemente darstellen, die denen des Chlors entsprechen, und wie diese Säuren sind:

Unterbromige Säure .	$BrOH$
Bromsäure	BrO_3H
Ueberbromsäure . . .	BrO_4H.

Anhydride dieser Verbindungen sind nicht bekannt und die Säuren selbst nur in wässeriger Lösung. Die Existenz der Ueberbromsäure ist zweifelhaft.

Eine Sauerstoffbromverbindung entsteht immer, wenn ein Metalloxyd mit Brom zusammengebracht wird, oder wenn der elektrische Strom auf Bromwasser, Bromwasserstoffsäure oder ein lösliches Brommetall einwirkt. Das Vereinigungsstreben zwischen Brom und Sauerstoff ist, wie schon Seite 268 auseinandergesetzt, nach Thomsen kleiner, nach Kämmerer grösser als das zwischen Chlor und Sauerstoff. Eine Beobachtung von Baumhauer[1]), der aus chlorsaurem Kalium und Brom kein bromsaures Kalium erhalten konnte, bestätigt die Ansicht von Thomsen.

Berthelot[2]) hat die Wärmemenge bestimmt, die bei der Bildung von unterbromigsaurem Salz, von bromsaurem Salz und von Brommetall und freiem Sauerstoff aus Brom und Kalilauge entwickelt werden. Er fand:

$$3\,Br_2 + 3\,K_2O\,^{3)} = \begin{cases} 3\,BrOK + 3\,KBr = 57600 \text{ Wärmeeinheiten} \\ BrO_3K + 5\,KBr = 54000 \quad " \\ 6\,KBr + O_3 = 74400 \quad " \end{cases}$$

1) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 568. — 2) Compt. rend. **84**, 734.

3) Das Brom wurde gasförmig, das Kali in stark verdünnter wässeriger Lösung angewandt.

Bei der Bildung des Hypobromits wird also eine grössere Wärmemenge entwickelt als bei der des Bromats, was sich aus der relativen Beständigkeit der ersteren Verbindung erklärt. Die Bildung von Bromkalium und Sauerstoff gibt auch hier die grösste Wärmemenge.

Salpetersäure, Uebermangansäure, Chromsäure, chlorige Säure, Unterchlorsäure wirken nicht oxydirend auf Brom ein. — Die Constitution der Säuren des Broms ist denen des Chlors ganz analog (vergl. S. 266).

Unterbromige Säure. Formel BrOH, Moleculargewicht 97 (nach Stas 96·74). Schon von Balard, dem Entdecker des Broms, wurde beobachtet, dass beim Zusammentreffen von Brom mit alkalischen Laugen, verdünnten und kalten, den Chlorbleichflüssigkeiten ähnliche bleichende Flüssigkeiten entstehen, dass also eine der unterchlorigen Säure entsprechende unterbromige Säure existirt. Später haben sich Löwig, Fritzsche und Gay-Lussac mit dem Gegenstande befasst, aber erst Dancer[1]) ist es gelungen, die freie Säure, allerdings nur in wässeriger Lösung, zu erhalten. Sie entsteht unter denselben Umständen, unter denen unterchlorige Säure gebildet wird, ist aber weit leichter zersetzbar als diese. Das Anhydrid der Säure ist nicht bekannt. Gay-Lussac[2]) glaubte dasselbe als farbloses Gas durch Einwirkung von Bromdampf auf trocknes Quecksilberoxyd erhalten zu haben; Pelouze und später Dancer[3]) wiesen aber nach, dass sich so nur Sauerstoffgas bildet. Auch reine unterbromigsaure Salze sind mit Sicherheit nicht bekannt.

Gibt man Brom zu verdünnter Alkalilauge, so resultirt eine bleichende Flüssigkeit, und lässt man Bromdampf von Kalihydrat absorbiren, so entsteht eine dem Chlorkalk ähnliche Bleichverbindung (Bromkalk). Auch mit Lösungen von Alkalisalzen, z. B. von kohlensaurem Natrium oder phosphorsaurem Natrium gibt Brom gelbe bleichende Flüssigkeiten. Beim Erwärmen oder Destilliren werden diese unter Entwickelung von Brom, nicht von unterbromiger Säure, farblos und verlieren das Bleichvermögen, und gibt man zu den mittelst Alkalilaugen oder aus Bromkalk erhaltenen bleichenden Flüssigkeiten selbst sehr schwache und verdünnte Säuren, so tritt ebenfalls Brom, nicht unterbromige Säure auf. Nur wenn durch eine sehr verdünnte Lösung des Bromkalks Kohlensäure geleitet und die Flüssigkeit dann unter sehr vermindertem Drucke destillirt wird, enthält das Destillat neben Brom auch unterbromige Säure.

Schüttelt man Bromwasser mit einer Lösung von salpetersaurem Silber, so verschwindet die Farbe des Broms und die Flüssigkeit bleicht. Destillirt man die Flüssigkeit unter 50 mm Druck, wo ihr Siedepunkt bei 40° C. liegt, so geht ein strohgelbes Destillat über, das von unterbromiger Säure stark bleichend wirkt und sauer reagirt. So wie der Siedepunkt über 60° C. steigt, erscheint freies Brom.

Wird Bromwasser mit Quecksilberoxyd geschüttelt, so resultirt eine gelbliche Lösung, die stark bleicht und sich unter vermindertem Druck destilliren lässt. Die Lösung enthält unterbromige Säure und unterbromigsaures Quecksilber, während sich schwer lösliches Quecksilberoxybromid Hg_2Br_2O ausscheidet:

$$2\,HgO + 2\,Br_2 + H_2O = Hg_2OBr_2 + 2\,BrOH.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 125, 237. — [2]) Compt. rend. 14, 951. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 125, 237.

Gibt man zu der Lösung wiederholt Brom und Quecksilberoxyd, so kann der Gehalt bis 6·21 Thle. Brom als unterbromige Säure in 100 cbcm steigen. Diese Lösung zersetzt sich schon bei 30°, verdünnte Lösungen lassen sich aber im Vacuum destilliren. Es geht dabei zuerst eine stärkere Säure als strohgelbe Flüssigkeit über, die bis zu 0·736 Thle. Br als unterbromige Säure in 100 cbcm enthalten kann, nachher immer schwächere Säure. Unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich die verdünnte Lösung beim Erhitzen über 60°, indem sich Brom und Bromsäure bilden:

$$5\,BrOH = BrO_3H + 2\,Br_2 + 2\,H_2O.$$

Sehr deutlich zeigt sich die grosse Unbeständigkeit der unterbromigen Säure in dem Verhalten des Silberoxyds gegen Bromwasser. Die Farbe des Broms verschwindet, und giesst man die Flüssigkeit schnell von dem Bodensatze ab, so enthält sie unterbromige Säure. Lässt man aber die Flüssigkeit über dem überschüssigen Silberoxyde stehen, so beginnt sehr bald Entwickelung von Sauerstoffgas, es entsteht Bromsilber und sie verliert das Bleichvermögen.

Die freie unterbromige Säure sowohl wie deren Salze entwickeln aus Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoffgas, bilden mit Bromwasserstoffsäure freies Brom und zersetzen organische Stickstoffverbindungen, z. B. Harnstoff (CON_2H_4), unter Entwickelung von Stickgas. W. Knop[1]) benutzt eine Lösung von Brom in Natronlauge zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs in solchen Verbindungen:

$$CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + 3\,BrOH = CO_2 + N_2 + 3\,BrH + 2\,H_2O.$$

Bromsäure. Formel: $HBrO_3 = BrO_2 . OH$. Moleculargewicht: 129 (nach Stas 128·63). Die Säure ist nur in wässeriger Lösung bekannt, die Salze derselben auch im festen Zustand. Das Anhydrid Br_2O_5 scheint nicht existenzfähig zu sein. Auf concentrirte Lösungen von alkalischen Basen wirkt Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Weise, wie Chlor in höherer Temperatur auf dieselbe wirkt, z. B. es wird mit Leichtigkeit unter Entfärbung aufgelöst, indem gleichzeitig 5 Mol. Brommetall und 1 Mol. Bromsäure-Salze entstehen (Seite 375):

$$6\,KOH + 6\,Br = 5\,KBr + KBrO_3 + 3\,H_2O.$$

Trägt man in eine concentrirte Lösung von Kalihydrat (in concentrirte Kalilauge) oder Barythydrat, nach und nach und unter Umrühren, Brom ein, so bleiben das entstehende Bromkalium oder Brombarium in der Flüssigkeit gelöst, weil diese Salze leicht löslich sind, aber das bromsaure Kalium oder das bromsaure Barium scheiden sich als krystallinisches Pulver aus, weil sie schwer löslich sind. Das Eintragen des Broms wird fortgesetzt, bis die Flüssigkeit gefärbt erscheint, als Zeichen, dass der Process zu Ende ist. Die Bromsäure-Salze werden nach dem Abgiessen der Lösung der Bromide, und Abwaschen, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten.

Hat man auf angegebene Weise bromsaures Barium bereitet, oder dieses durch Wechselzersetzung, aus siedend heiss gemischten Lösungen

[1]) Chem. Centr. 1870, 132.

von 10 Thln. bromsaurem Kalium und 8 Thln. trocknem essigsauren Barium gewonnen (siehe bromsaures Barium), so kann man aus demselben nun mittelst Schwefelsäure eine Lösung von Bromsäure darstellen. Man reibt das bromsaure Barium zu einem sehr feinen Pulver, übergiesst 100 Thle. desselben mit einem Gemenge von 24 Thln. Schwefelsäurehydrat und 240 Thln. Wasser und digerirt längere Zeit hindurch, in der Kälte oder in nur sehr gelinder Wärme, unter häufigem Umschütteln. Es gelingt indess nie das Bromsäure-Salz vollständig zu zersetzen, die entstandene Lösung der Bromsäure enthält stets Schwefelsäure, und es ist deshalb erforderlich, zu derselben Barytwasser zu geben, so lange noch dadurch ein Niederschlag entsteht. Die concentrirte Lösung der Säure giesst man von dem schwefelsauren Barium ab; man darf sie nicht filtriren, da sie durch Papier gelb gefärbt, nämlich unter Entwickelung von Brom theilweis zersetzt wird (Rammelsberg). — Die von Löwig empfohlene Bereitungsweise der Säure aus bromsaurem Kalium und Kieselflusssäure gab Rammelsberg kein befriedigendes Resultat.

Nach Kämmerer[1]) wird bromsaures Silber durch Brom auf die Weise zersetzt, dass Bromsäure und Bromsilber entstehen:

$$5\,AgBrO_3 + 6\,Br + 3\,H_2O = 5\,AgBr + 6\,HBrO_3.$$

Man rührt das schwerlösliche, daher durch Wechselzersetzung leicht zu erhaltende bromsaure Silber in Wasser und setzt allmälig Brom hinzu, bis die Flüssigkeit sich zu färben anfängt.

Auch bei der Einwirkung von Brom auf unterchlorige Säure wird Bromsäure gebildet (Kämmerer), das Brom wird durch die unterchlorige Säure oxydirt:

$$5\,Cl_2O + Br_2 + H_2O = 2\,HBrO_3 + 10\,Cl.$$

Man leitet zur Darstellung der Bromsäure nach dieser Reaction einen langsamen Strom von Chlormonoxyd Cl_2O so lange in unter Wasser befindliches Brom, bis die Farbe des letzteren verschwunden ist. Die beiden zuletzt genannten Darstellungsmethoden sind der aus bromsaurem Barium vorzuziehen. Die Bromsäure bildet sich auch beim Hindurchleiten des elektrischen Stroms durch Bromwasser oder Bromwasserstoffsäure[2]) und wie wir vorhin gesehen (S. 418), bei der Zersetzung der unterbromigen Säure.

Die wässerige Lösung der Bromsäure ist farblos, fast geruchlos und von sehr saurem, jedoch nicht ätzendem Geschmack. Sie röthet das Lackmuspapier zuerst und entfärbt es dann. Auf dem Wasserbade concentrirt, zersetzt sich die Lösung, wenn sie bis zu einem Gehalt von 4·26 Proc. Bromsäure concentrirt ist; im Vacuum concentrirt, lässt sich dagegen eine Säure von 50·59 Proc. $HBrO_3$ erhalten, was gerade der Formel $HBrO_3 + 7\,H_2O$ entspricht. Unterwirft man die verdünnte Säure in einer Retorte der Destillation, so zeigt das Destillat nach Kämmerer einen geringeren Sauerstoffgehalt als der Formel $HBrO_3$ entspricht und enthält vielleicht eine Unterbromsäure Br_2O. Nach Balard[3]) soll dagegen die Säure zum Theil im Vacuum oder beim Erwärmen unzersetzt verdampfen, nach Rammelsberg[4]) vollständig in Brom und Sauerstoff zer-

[1]) J. pr. Chem. **85**, 452; Pogg. Ann. **138**, 390. — [2]) Riche, Compt. rend **64**, 348. — [3]) J. pr. Chem. **4**, 165. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **40**, 147.

fallen. Wird eine concentrirte Lösung von Bromsäure erhitzt, so zersetzt sie sich unter starkem Aufwallen fast ganz unter Bildung von Brom und Sauerstoff:

$$2\,BrO_3H = Br_2 + O_5 + H_2O.$$

Verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure wirken auf die wässerige Bromsäure nicht zersetzend, concentrirte Schwefelsäure entwickelt etwas Bromdampf und Sauerstoffgas, in Folge der Erhitzung und Wasserentziehung. Reducirende Substanzen zersetzen die Säure im Allgemeinen sehr leicht, schweflige Säure gibt damit Schwefelsäure und Brom:

$$5\,SO_2 + 2\,HBrO_3 + 4\,H_2O = 5\,SO_4H_2 + Br_2,$$

Schwefelwasserstoff Schwefel, Brom und Wasser:

$$5\,H_2S + 2\,HBrO_3 = 6\,H_2O + 5\,S + Br_2.$$

Durch mehr schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff wird natürlich das abgeschiedene Brom in Bromwasserstoffsäure übergeführt (siehe bei Brom), Bromwasserstoffsäure gibt mit Bromsäure Wasser und Brom:

$$5\,HBr + HBrO_3 = 3\,H_2O + 6\,Br.$$

Jodwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure wirken auf ähnliche Weise. Jod wird durch Bromsäure zu Jodsäure oxydirt, Chlor ist ohne Einwirkung. Alkohol und Aether werden rasch zu Essigsäure oxydirt.

Bei der Bildung des Bromsäureanhydrids und Lösung desselben in Wasser würden nach Thomsen[1]) 43 520 Wärmeeinheiten absorbirt werden. Es gilt also für die Bromsäure in erhöhtem Maasse das Seite 379 für die Chlorsäure Gesagte. Bei der Bildung von Bromsäure $HBrO_3$ aus Brom, Sauerstoff und Wasserstoff und Lösen in Wasser würden 12 420 Wärmeeinheiten entwickelt, bei der Bildung aus gelöster Bromwasserstoffsäure und Sauerstoff aber 15 960 Wärmeeinheiten absorbirt werden.

Die Bromsäure ist einbasisch und bildet nur neutrale Salze. Dieselben gleichen im Wesentlichen den Chlorsäuresalzen, sind aber weit leichter zersetzbar als diese. Die Darstellung des Kaliumsalzes und Bariumsalzes ist oben angegeben worden, die übrigen löslichen Salze werden direct aus der Säure und Base (oder deren Kohlensäure-Salzen) erhalten, die schwerlöslichen durch Wechselzersetzung. Zu den letzteren gehören das Silbersalz, Bleisalz, Quecksilberoxydulsalz. Zur Darstellung der Alkalisalze hat Kämmerer einen interessanten Weg gefunden; man leitet nämlich Chlorgas (6 Mol.) in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Alkali, bis zum beginnenden Aufbrausen, und trägt dann in die so entstandene Flüssigkeit, welche bekanntlich freie unterchlorige Säure, Chlorid und doppelt kohlensaures Alkali enthält, Brom (1 Mol.) ein. Das bei der Bildung des bromsauren Alkalis frei werdende Chlor wirkt im Entstehungszustand auf das saure kohlensaure Alkali ein, neuerdings unterchlorige Säure, Kohlensäure und Chlorkalium bildend. Das bromsaure Alkali wird von dem Chloride durch Krystallisation getrennt. Auch beim Schmelzen von chlorsaurem Kalium mit Bromkalium entsteht bromsaures Kalium (Kämmerer), und bei der Elektrolyse von Bromkalium (Balard). Erhitzt

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533.

man ferner Jodsäure oder Kaliumjodat mit Bromsilber und Ammoniak auf 110°, so entsteht Jodsilber und Ammoniumbromat.

Bei der Neutralisation von Bromsäure durch Kalihydrat werden pro Molecül 13 750 Wärmeeinheiten entwickelt.

Mit brennbaren Körpern verpuffen die Bromsäure-Salze sehr heftig, das bromsaure Ammonium explodirt sogar mit der Zeit von selbst (Rammelsberg). Die Salze der stärkeren Basen geben beim Erhitzen Sauerstoffgas aus und es bleibt Bromid (Brommetall) zurück. Schwefelsäure entwickelt aus ihnen Brom und Sauerstoff; schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Bromwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure zersetzen die Lösungen auf ähnliche Weise wie die Lösung der Säure selbst.

Die Mittel zur Erkennung der Bromsäure und ihrer Salze ergeben sich aus dem Vorstehenden vollständig. Zur quantitativen Bestimmung verwandelt man das Brom der Säure in Bromwasserstoffsäure durch schweflige Säure und fällt aus dieser das Brom als Bromsilber.

Ueberbromsäure. Formel: $HBrO_4 = BrO_3 . OH$, Moleculargewicht 145 (nach Stas 144·59). Diese Säure entsteht nach Kämmerer bei der Einwirkung von Bromdampf auf Ueberchlorsäure:

$$HClO_4 + Br = HBrO_4 + Cl.$$

Die wässerige Lösung der Säure lässt sich im Wasserbade zu einer dicken Flüssigkeit concentriren und wird ebenso wenig wie die Lösung der Ueberchlorsäure durch Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Säure ist also sehr beständig.

Die Salze der Säure gleichen den Ueberchlorsäure-Salzen, das Kaliumsalz, Bariumsalz und Bleisalz sind schwer löslich; das ebenfalls in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Silbersalz krystallisirt aus siedend heiss bereiteter Lösung in langen Nadeln.

P. Muir[1]) und Macivor[2]) konnten jedoch nach der angegebenen Methode keine Ueberbromsäure erhalten, so dass die Existenz derselben sehr zweifelhaft erscheint. Auch durch Elektrolyse von Bromsäure konnte Muir keine Ueberbromsäure erhalten.

[1]) Chem. News 33, 256; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1135; Chem. Soc. J. 1876, 2, 469. — [2]) Chem. News 33, 35.

Jod.

Literatur: Courtois, Clement und Desormes, Ann. chim. phys. 88, 304; Gilb. Ann. 48, 367. — H. Davy, Gilb. Ann. 48, 19, 32; Schw. J. 11, 324; 16, 343; Ann. chim. phys. 92, 89; 96, 289. — Vauquelin, Ann. chim. phys. 90, 239; Schw. J. 13, 394; 14, 44; Gilb. Ann. 48, 305. — Gay-Lussac, Ann. chim. phys. 88, 311, 319; Gilb. Ann. 48, 24, 372; Ann. chim. phys. 91, 5; Gilb. Ann. 49, 1, 211. — Collin, Gilb. Ann. 48, 280. — Collin und Gaultier de Claubry, Ann. chim. phys. 90, 87; Gilb. Ann. 48, 297. — Inglis, Phil. Mag. J. 7, 441; 8, 12, 191; J. pr. Chem. 7, 394. — Accum, Fischer, Garden, Gilb. Ann. 48, 5. — Thomson, Wollaston, Gilb. Ann. 48, 277. — Soubeiran, J. Pharm. 13, 421; Pogg. Ann. 12, 604. — Whytelaw, Pogg. Ann. 39, 199. — Bussy, J. Pharm. 23, 17; Ann. Chem. Pharm. 22, 62. — Mohr, Ann. Chem. Pharm. 22, 66.

Zeichen: J. — Atomgewicht = 127 (nach Stas 126·53). — Moleculargewicht (J_2) = 254. — Specif. Gewicht des Dampfes = 8·7654 (Luft = 1), Volumgewicht = 126·53 (H = 1). — Specif. Gewicht des festen Jods = 4·948 bei 17°.

Das Jod, von Courtois, einem Salpetersieder zu Paris, im Jahre 1811 entdeckt, ist das dritte Element der Gruppe der Salzbildner, der Halogene. Bei gewöhnlicher Temperatur starr, metallglänzend, eisengrau, blättrig krystallinisch, verwandelt es sich beim Erwärmen in prächtig violetten Dampf. Davon ist sein Name (ἰώδης, veilchenfarben). In seinem chemischen Verhalten ist es das vollkommene Analogon des Chlors und Broms, aber sein Vereinigungsstreben zu den Metallen und Wasserstoff ist schwächer als das des Broms und weit schwächer als das des Chlors; es wird daher aus den Jodmetallen und aus Jodwasserstoff, sowohl durch Brom, als auch durch Chlor abgeschieden, in Freiheit gesetzt. Freies Jod färbt Stärkemehl (verdünnten Stärkekleister) intensiv blau und wird von Schwefelkohlenstoff, auch Chloroform, mit violetter oder, bei sehr geringen Mengen, mit röthlicher Farbe gelöst. Dadurch lassen sich die kleinsten Mengen Jod nachweisen.

Freies Jod kann begreiflich in der Natur eben so wenig vorkommen, wie freies Brom und freies Chlor. In Gesteinen und Erzen hat man Jodverbindungen bis jetzt verhältnissmässig nur selten aufgefunden. Jodsilber fand Vauquelin im Silbererz der Provinz Zacatecas in Mexico und Domeyko in Jarilla zu Coquimba in Chili, Jodquecksilber del Rio zu Casas viejas in Mexico, Jodblei Bustamente im Weissbleierz von Catorce

in Mexico und Bleioxychlorojodür Domeyko in Mexico. Auch in den schlesischen Zinkerzen (Menzel und Cochler) und in manchen Kalksteinen (Dolomit von Saxon im Canton Wallis) ist Jod aufgefunden worden.

Das Jod begleitet, wie das Brom, das Chlor in dem Meerwasser; es findet sich darin als Jodnatrium oder Jodmagnesium. Während aber das Brom, wenn auch nicht in dem Meerwasser selbst, doch in der Mutterlauge vom Verdampfen desselben, mit Leichtigkeit nachgewiesen und daraus gewonnen werden kann, ist es noch zweifelhaft, ob sich das Jod mit Sicherheit in dieser Mutterlauge nachweisen lässt, ohngeachtet die Erkennungsmittel für Jod weit empfindlicher sind, als die für Brom, ein Beweis, dass das Jod in viel geringerer Menge als das Brom im Meerwasser vorkommt. Tennant, H. Davy, Gaultier, Fyfe, Sarphati gelang es nicht, Jod im Meerwasser nachzuweisen; Balard erhielt jedoch deutliche Reaction mit dem Wasser des mittelländischen Meeres und Pfaff mit dem der Ostsee. Nach E. Sonstadt[1]) kommen im Meerwasser auch Jodate (jodsaure Salze), namentlich Calciumjodat, vor. Durch Magnesiumdraht und wenig Salzsäure lässt sich nach ihm das Jod freimachen und mittelst Schwefelkohlenstoff leicht nachweisen. 250000 Thle. Meerwasser enthalten nach Sonstadt 1 Thl. Calciumjodat oder eine Kubikmeile Meerwasser 17000 Tons Calciumjodat entsprechend 11072 Tons Jod.

Viele Seepflanzen, namentlich die Seetange (Fucusarten, Laminarien u. s. w.) und Seealgen, z. B. das Carragheen (*Chondrus crispus*) assimiliren und concentriren die Spuren von Jodverbindungen, welche im Meerwasser enthalten sind, und in der beim Verbrennen dieser Pflanzen bleibenden Asche lässt sich das Jod leicht auffinden und daraus gewinnen.

Auch die Seethiere assimiliren das Jod des Meerwassers; die Asche der Meerschwämme, der Seekrebse, Seesterne, Austern[2]) u. s. w., der Leberthran (der Thran von *Gadus Morrhua* und anderen Gadusarten) enthalten Spuren von Jodverbindungen. Nach Gräger enthalten 100 Thle. hellbrauner Leberthran 0·0846, nach Wackenroder 0·162 bis 0·324 Thle. Jod. Auch gesalzene schottische Häringe enthalten eine Spur Jod.

Wie in dem Meerwasser sind in den Salzwässern (Soolwässern) die Chlor- und Bromverbindungen sehr gewöhnlich von Jodverbindungen (Jodnatrium und Jodmagnesium, seltener Jodkalium und Jodcalcium) begleitet und bisweilen finden sie sich in leicht nachweisbarer Menge. So ist Jod nachgewiesen in den Salzsoolen von Sülze in Mecklenburg, Kolberg in Pommern, Salzuffeln und Königsbronn bei Unna, Schönebeck, Dürrenberg und Kosen, Salzhausen und Kreuznach, Soden, Reichenhall u. s. w. Aus

[1]) Chem. News **25**, 196, 231, 241. — [2]) Folgende Seethiere enthalten Jod: Von den Spongien: Der Badeschwamm, Pferdeschwamm (auch *Lapis spongiarum*) und *Spongia oculata;* von den Cölenteraten: Gorgonia-Arten (*Gorgonia Flabellum*), Sertularia- und Tubularia-Arten, mehrere Arten von *Rhizostoma* und *Cyanea;* von den Echinodermen: *Asteria canthion rubens;* von Bryozoën: *Flustra foliacea;* von den Crustaceen: *Crangon vulgare* und andere Krebse; von den Lamellibronchiaten: *Mytilus edulis,* Austern und Venus-Arten; von Gastropoden: Doris-Arten; von Fischen: *Pleuronectus Flesus, Gadus Morrhua* (Kabliau), *Gadus callarias* (Dorsch), *Gadus carbonarius* (Köhler), *Gadus pollachius, Raja clavata, Raja Batis.* Die Untersuchungen wurden hauptsächlich von Sarphati (Repert. Pharm. **59**, 314), von Stratingh (Repert. Pharm. **15**, 282), Gräger (Arch. Pharm. (2) **26**, 60 u. 187), Fyfe (Gilb. Ann. **66**, 241), Wackenroder u. A. ausgeführt. Nach Fyfe ist in den Korallen kein Jod enthalten.

dem Vorkommen des Jods in den Salzwässern ergibt sich von selbst, dass auch das Steinsalz Jodverbindungen enthalten kann, dass es namentlich in der oberen Schicht der durch Eintrocknen von Salzwasser entstandenen Salzlager sich finden muss, weil diese aus der eingetrockneten Mutterlauge besteht. Auch in mehreren Quellwässern ist es aufgefunden worden, von denen viele, als Mineralwässer bezeichnet, wegen ihres Jodgehaltes arzneiliche Wirkung äussern. Besonders reich an Jod ist die Adelheidsquelle zu Heilbronn in Baiern. Von anderen jodhaltigen Mineralwässern führen wir noch an: 1) Deutschland: Aachen, Rheinprovinz (v. Liebig), Achern (Erlenbad), Baden (Bunsen), Ems (Fresenius), Homburg v. d. H. (Fresenius), Kissingen (v. Liebig), Mergentheim a. d. Tauber (v. Liebig), Pyrmont (Fresenius), Soden, Spessart (Moldenhauer), Wiesbaden (Fresenius). 2) Oesterreich: Carlsbad, St. Georgen, Ungarn (Bauer), Marienbad (Berzelius), Ofen (Than), Spalato, Dalmatien (Vierthaler). 3) Frankreich: Aie (Bonjean), Plombières (Henry und L'Héritier), Vichy (Henry und Lefort). 4) Schweiz: St. Moritz, Canton Graubünden (v. Planta und Kekulé), Saxon, Canton Wallis (Rivier und Fellenberg), Tarasp, Canton Graubünden (v. Planta). 5) England: Bonnington bei Leith (Turner), Cheltenham (Pittwille water) (Abel), Cheshire (Northcote), Harrowgate (Hofmann). 6) Italien: Albano (Raggazini), Porta Flaminina, Rom (Viale und Latini), Sales, Piemont (Bizio), Viterbo (Poggiale[1]). In Schweden, Russland und Amerika sind ebenfalls jodhaltige Quellen. Auch in dem Flusswasser ist Jod nachgewiesen. van Ankum fand Jod in der Maas bei Mastricht, in der Vechte bei Dalfsee, im Rhein bei Arnheim, Chatin in der Elbe, Oder, Themse, Loire, Newa. Diesem Vorkommen in Süsswasseransammlungen entsprechend findet sich das Jod auch in Süsswasserpflanzen und Süsswasserthieren. Müller zu Rosswein fand Jod im *Nasturtium officinale* (1847), Chatin in vielen Pflanzen, die in fliessendem Wasser wachsen, van Ankum in *Menianthes trifoliata*, *Veronica beccabunga*, *Nasturtium aquaticum*, *Oenanthe phellandrium*, *Chaerophyllum silvestre*, *Sambucus nigra*, *Spartium scoparium*. Bezüglich der Süsswasserthiere wies Chatin das Vorkommen von Jod in Alcyonellen, Spongillen, Limnaen, Planorben, Krabben, Krebsen, Tritonen, Salamandern, Fröschen und verschiedenen Fischen nach.

Man hat ferner Jodverbindungen nachgewiesen in dem Chilisalpeter (dem natürlichen Natronsalpeter), in der Pottasche, namentlich der aus Rübenmelasse bereiteten, in den Steinkohlen, aus denen es in das Gaswasser der Leuchtgasfabriken gelangen kann, in bituminösen Schiefern. Auch in vielen Phosphoriten ist es gefunden worden, z. B. in dem von der Sombreroinsel, in dem des Lahndistricts, dem von Amberg, von Montauban. Leuchs[2]) fand es in dem Gichtstaub der Eisenhohöfen der Rosenberger Hütte bei Sulzbach, der Komoraner Hütte bei Horzowitz und der Kreuzthaler Hütte. Nach Chatin ist Jod sogar in der Luft, in vielen Regen- und Schneewässern, im Hagel und Thau enthalten. Es soll in der Luft sowohl im freien Zustande, als auch in Verbindungen enthalten sein und dieser Jod-

[1]) Eine vollständige Aufzählung aller jodhaltigen Quellen findet sich in Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, 6. Aufl., Heidelberg 1872, 1. Bd., 2. Abth., S. 282, und in Muspratt's Encyklopädischem Handbuch der Technischen Chemie von Bruno Kerl und F. Stohmann, 3. Aufl., Braunschweig 1876, 3. Bd., S. 1194. — [2]) Deutsche Industrie-Ztg. 1868, 408.

gehalt der Luft auf das Gedeihen und Leben der Organismen von Einfluss sein. Nach Chatin und Fourcault tritt z. B. Kropf und Cretinismus fast nur in Gegenden auf, deren Luft und Trinkwasser verhältnissmässig sehr wenig oder kein Jod enthalten. Dass Jod in Luft, Regen- und Schneewasser fast überall enthalten ist, ist aber nicht allgemein anerkannt; Macadam konnte z. B. in der Luft von Edinburg, Lohmeyer in der von Göttingen, Nadler in der von Zürich kein Jod finden[1]).

Das meiste in den Handel kommende Jod wird aus den Seepflanzen gewonnen. Schon vor der Entdeckung des Jods wurden diese Pflanzen in Schottland und in der Normandie verbrannt, um die geschmolzene Asche, welche in Schottland den Namen Kelp, in der Normandie den Namen Varec führt, zur Bereitung von kohlensaurem Natrium zu verwenden. Nachdem man bessere Quellen des kohlensauren Natriums kennen gelernt hat, wurden Kelp und Varec nur noch auf Kalisalze und Jod verarbeitet, und jetzt, wo in den Salzlagern von Stassfurt eine neue Quelle für Kalisalze entdeckt worden ist, richtet sich der Werth dieser Seepflanzen fast nur nach dem Jodgehalt.

In der Mutterlauge des Varecs fand Courtois das Jod, und Gay-Lussac erkannte es als ein neues Element.

Der Hauptsitz der Fabrikation des Jods ist Glasgow. Man verwendet hier den Kelp von der Westküste Irlands und von den westlichen Inseln Schottlands. Zur Bereitung des Kelps werden die von den Fluthen ans Ufer getriebenen und aufgefischten (getrifteter Tang, *drift weed*, hauptsächlich aus *Fucus vesiculosus*, *F. serratus*, *F. nodosus*, *Laminaria digitata* bestehend), oder die von den Felsen abgeschnittenen Tange (geschnittener Tang, *cut weed*, hauptsächlich aus *Fucus serratus* und *F. nodosus* bestehend), getrocknet und in Gruben verbrannt. Die sich darin anhäufende Asche kommt zum Schmelzen, da sie reich ist an schmelzbaren Salzen; die geschmolzene Masse, in Stücken zerschlagen, ist der Kelp. Sein Gehalt an Jodverbindungen ist sehr verschieden; die angetriebenen Tange enthalten dreimal mehr Jod und $^1/_4$ mehr Kalisalze als die geschnittenen Tange. 22 Thle. feuchter Tang geben etwa 1 Thl. Kelp und dieser besteht je nach den angewandten Tangen aus 25 bis 30 Proc. Chlorkalium, 10 bis 12 Proc. schwefelsaurem Kalium, 6 bis 7 Proc. kohlensaurem Kalium, 15 Proc. eines Gemenges von kohlensaurem, schwefelsaurem, schwefligsaurem, unterschwefligsaurem Natrium, Chlornatrium und Schwefelnatrium, 30 bis 40 Proc. Sand und kieselsaurem Alkali. Der Jodgehalt ist nach dem verwendeten Tang verschieden, immer aber verhältnissmässig gering. Nach Anderson enthält Kelp von *Fucus nodosus* 0·44, von *F. vesiculosus* 0·23, von den Stengeln von *Laminaria digitata* 1·22 bis 1·51 und Kelp aus den Blättern derselben Pflanze 2·09 Proc. Jodkalium. Eine hohe Temperatur beim Einäschern der Pflanzen, durch welche die Menge des kohlensauren Natriums vergrössert wird, vermindert die Menge des Jods, weil Jodnatrium und -kalium bei lebhafter Glühhitze verdampfen.

Zur Verarbeitung des Kelps auf Kaliumsalze und Jod wird derselbe zunächst zerkleinert und mit Wasser ausgelaugt, das etwa die Hälfte (30 bis 60 Proc.) löslicher Salze auszieht. Der Rückstand geht in die Glashütten. Die Lauge, welche vorzüglich Chlorkalium, Chlornatrium und

[1]) Vergl. hierüber auch Ad. Chatin, Compt. rend. 82, 128.

Jodnatrium, schwefelsaures und kohlensaures Kalium und Natrium, Schwefelkalium, unterschwefligsaures Kalium und Natrium enthält, wird in Kesseln bis zu einem gewissen Punkte eingedampft und in Krystallisirgefässen erkalten gelassen. Es entsteht eine Krystallkruste, welche etwa 50 Proc. schwefelsaures Kalium, 30 Proc. schwefelsaures Natrium und 20 Proc. Wasser enthält. Die davon abgegebene Mutterlauge wird weiter eingedampft, wobei sich fortwährend Natriumsalze (Kochsalz, etwas schwefelsaures und kohlensaures Natrium) ausscheiden, die man mit einem durchlöcherten Löffel herauszieht. Sobald an der Oberfläche Krystalle von Chlorkalium sich zeigen, lässt man erkalten und erhält so eine Krystallisation, die wesentlich aus Chlorkalium besteht. Die davon abgegebene Lauge wird weiter verdampft, wobei man die niederfallenden Natriumsalze abermals herauszieht, dann wiederum erkalten gelassen, um eine neue Krystallisation von, weniger reinem, Chlorkalium zu erhalten. In gleicher Weise wiederholt man das Verdampfen und Krystallisiren noch einmal oder zweimal. Die dann bleibende Mutterlauge ist die Jodlauge (Lange)[1]). Man erkennt, dass sich die Trennung des Chlorkaliums von dem Chlornatrium darauf gründet, dass es bei Siedhitze weit löslicher ist, als bei gewöhnlicher Temperatur, während das Chlornatrium bei allen Temperaturen fast gleiche Löslichkeit besitzt. Kocht man also eine kaltgesättigte Lösung beider Salze ein, so muss sich fortwährend Chlornatrium ausscheiden, endlich aber der Punkt kommen, wo auch das Chlorkalium nicht mehr gelöst bleiben kann. Dies krystallisirt dann beim Erkalten, während das Chlornatrium nicht in erheblicher Menge krystallisirt.

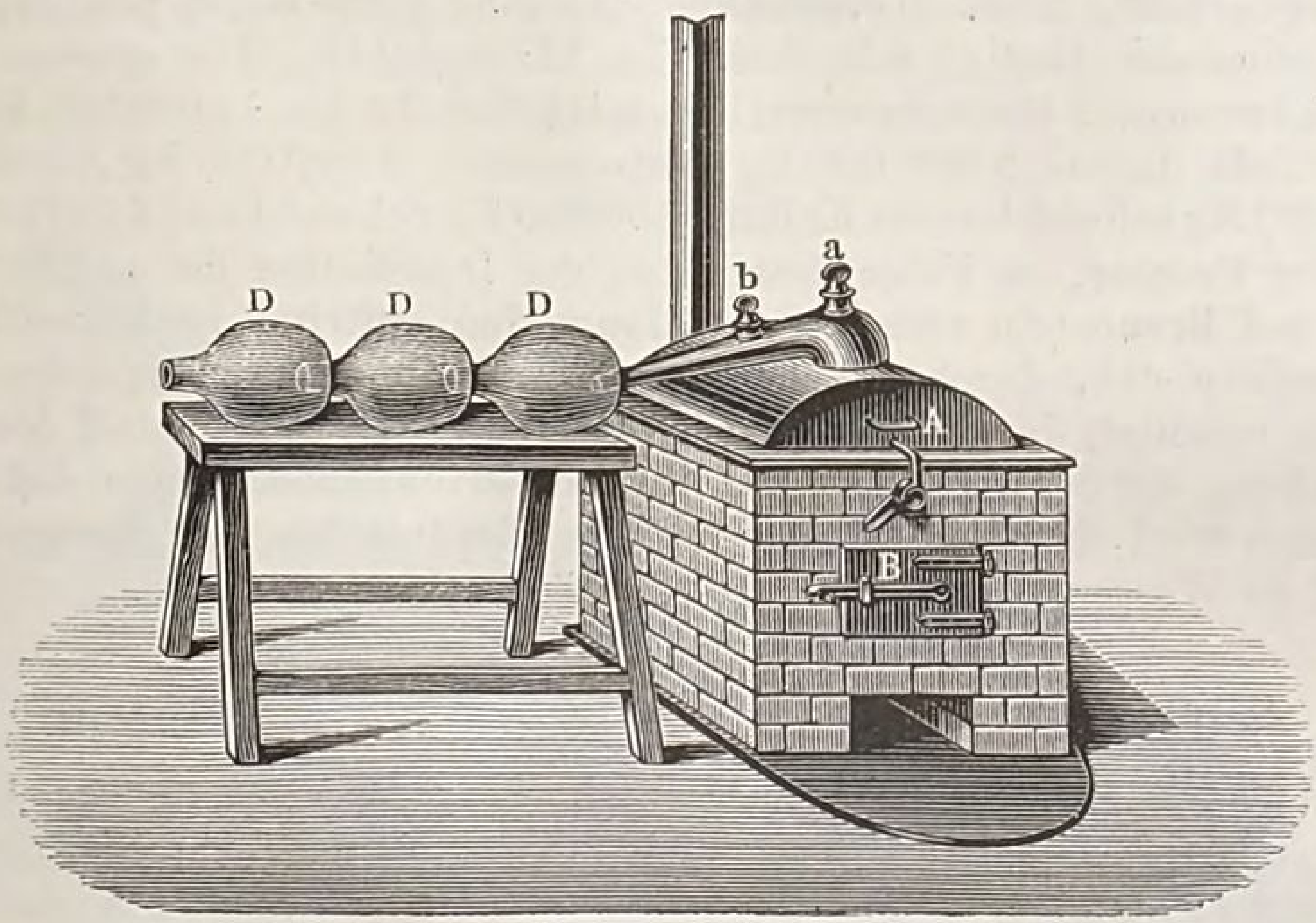
Die erhaltene Jodlauge, in welcher das Jodnatrium, Schwefelnatrium, unterschwefligsaure Natrium concentrirt sind, die aber begreiflich auch noch viel Chlornatrium enthält, wird nun nach und nach mit so viel Schwefelsäure von 1·7 specif. Gewicht vermischt, dass das Sulfuret und Unterschwefligsäure-Salz zersetzt werden und ein gewisser Ueberschuss von Säure vorhanden ist. Es scheidet sich dabei, unter lebhafter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, Schwefel aus, der als ein dicker Schaum an die Oberfläche kommt und abgeschöpft wird. Er rührt theils von dem Supersulfurete, theils von der sich zersetzenden unterschwefligen Säure, theils von der Wechselzersetzung des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure her. Die Operation muss im Freien ausgeführt werden oder man muss die entweichenden Gase aus den bedeckten Gefässen in einen Schornstein leiten.

Nachdem die Lauge etwa 24 Stunden gestanden hat (wobei Glaubersalz auskrystallisiren kann), und, wenn erforderlich, noch mit Schwefelsäure vermischt worden ist, kommt sie, mit Braunstein, in den Jod-Destillirapparat. Dieser ist ein gusseiserner Kessel mit bleiernem Helme, dessen Hals mit einer Reihe von Vorlagen aus Steinzeug in Verbindung steht. Fig. 169 verschafft eine Ansicht von der Einrichtung des Apparates: *A* der Kessel, darauf der Helm mit zwei Tubulaturen *a* und *b*, *D* die Vorlagen. Durch die Tubulatur *a* wird die mit Schwefelsäure versetzte Jodlauge eingefüllt, bis zum schwachen Sieden erhitzt und dann Braunstein in kleinen Portionen nach Bedürfniss durch *a* eingeschüttet. Von Zeit zu Zeit wird der Tubulus *b* geöffnet, und erst wenn die hier entweichenden Dämpfe nicht

[1]) Dingl. polyt. J. **175**, 148; Krieg, daselbst **154**, 374.

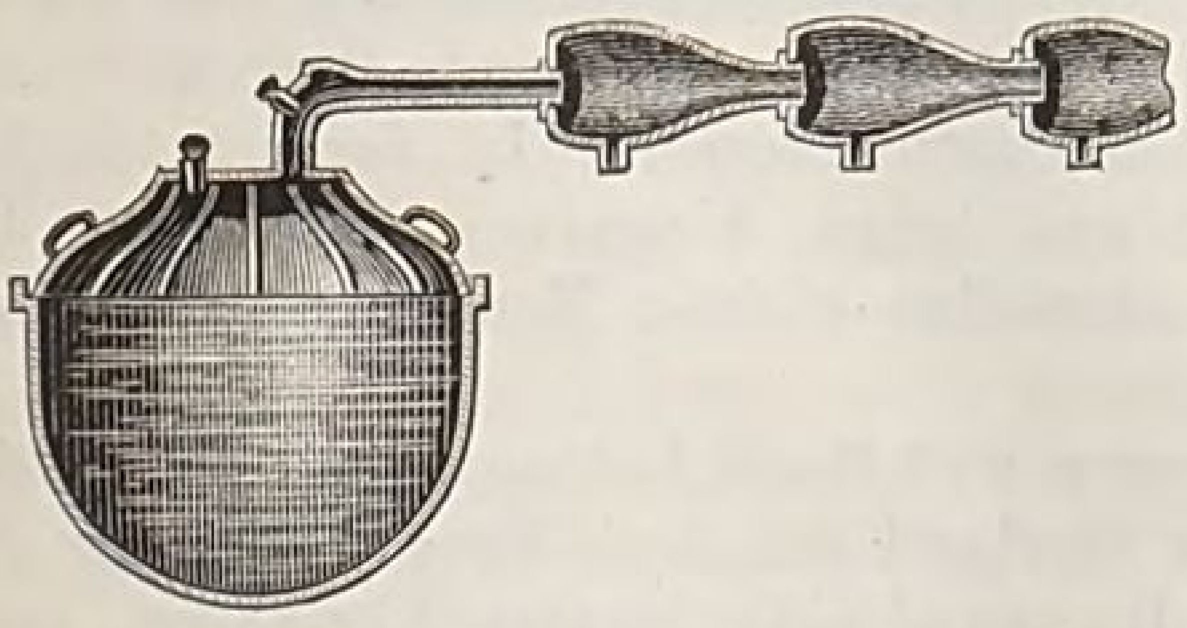
mehr veilchenfarbig erscheinen, von Neuem Braunstein hinzugefügt. Die Beendigung der Operation erkennt man daran, dass auf solch erneuerten Zusatz von Braunstein keine violetten Joddämpfe mehr auftreten. Alsdann wird der Process sogleich unterbrochen, da sich sonst neben Jod auch Chlor entwickeln würde, wodurch das Jod chlorjodhaltig werden würde. Es wird täglich eine Destillation ausgeführt, aber erst nach vierzehn Tagen werden die Vorlagen von dem Jod entleert; man findet davon 50 bis 75 kg in jeder Vorlage.

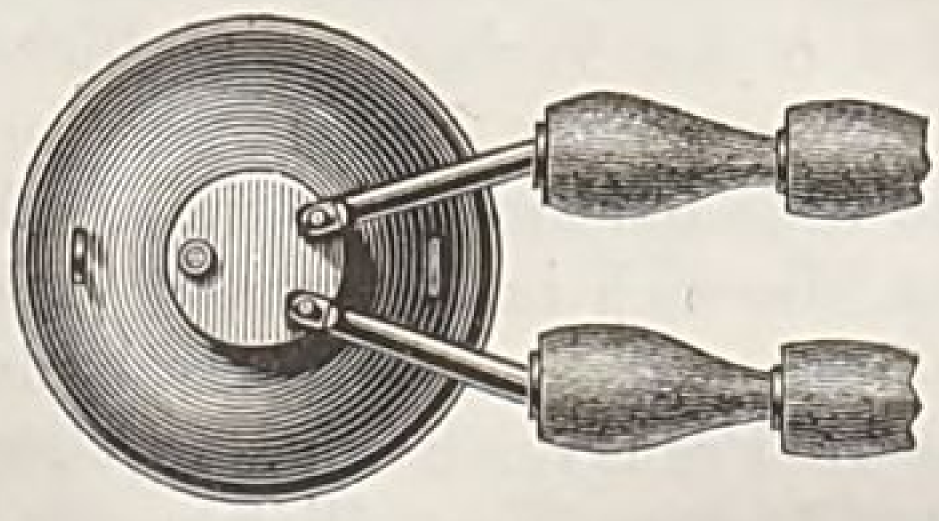
Fig. 169.



Statt des beschriebenen wird auch der in Fig. 170 abgebildete Destillirapparat angewandt. Fig. 170 a zeigt denselben im verticalen Durchschnitt, Fig. 170 b in oberer Ansicht. Der Kessel ist aus Gusseisen hergestellt, hat einen Durchmesser von 1·52 m und ist mit

a Fig. 170. b





einem aus Blei dick gegossenen Helm versehen, der eine obere kreisrunde Oeffnung von 46 cm Durchmesser besitzt. Letztere ist mit einer Thonscheibe bedeckt, welche drei Löcher besitzt, von welchen das eine mit einem thönernen Stöpsel verschlossen ist und zum Einbringen des Braunsteins dient, die anderen thönerne Röhren enthalten, welche die entweichenden Joddämpfe zu den Vorlagen führen. Die Rohre haben oben eine kleine, mittelst eines Stöpsels verschliessbare Oeffnung, um die Beschaffenheit der entwickelten Dämpfe beobachten zu können, und sind mit

je sechs thönernen flaschenförmigen Vorlagen von 76 cm Länge und 30 cm Weite im Bauche verbunden. Der Helm ist im Inneren mit einem Gerüst von eisernen mit Blei überzogenen Stäben versehen, um denselben vor dem Zusammenfallen zu schützen. Er wird mit Roman Cement auf den Kessel gekittet, alle übrigen Fugen des Apparats mit nassem Thon verstrichen. Die unteren Oeffnungen der Vorlagen dienen dazu, um das sich condensirende Wasser abfliessen zu lassen. Das Herausbringen des Jods aus den Vorlagen ist für die Arbeiter eine sehr lästige Operation, indem der Dunst, welchen das Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur ausgibt, die Augen heftig reizt. Gewöhnlich sind eine ganze Reihe von Apparaten neben einander thätig, wie dies Fig. 171 zeigt [1]. Die grosse Fabrik von Paterson in Glasgow verarbeitet jährlich 10 bis 12 000 000 Kg Kelp und erzielt daraus 5 000 000 Kg Natronsalze, 2 500 000 Kg Clorkalium, 1 500 000 Kg schwefelsaures Kalium, 100 000 Kg Schwefel und 64 570 Kg Jod.

Der Process, in Folge dessen bei der Destillation der mit Schwefelsäure und Braunstein versetzten Jodlauge Jod auftritt, ist begreiflich im Allgemeinen der, durch welchen Brom aus der Mutterlauge des Meerwassers resultirt, der Chlorprocess (Seite 276). Der Wasserstoff der durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Jodnatrium entstandenen Jodwasserstoffsäure wird durch den Sauerstoff des Braunsteins (des Mangansuperoxyds) zu Wasser oxydirt:

$$KJ + H_2SO_4 = HKSO_4 + HJ$$
$$2HJ + MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + J_2 + 2H_2O.$$

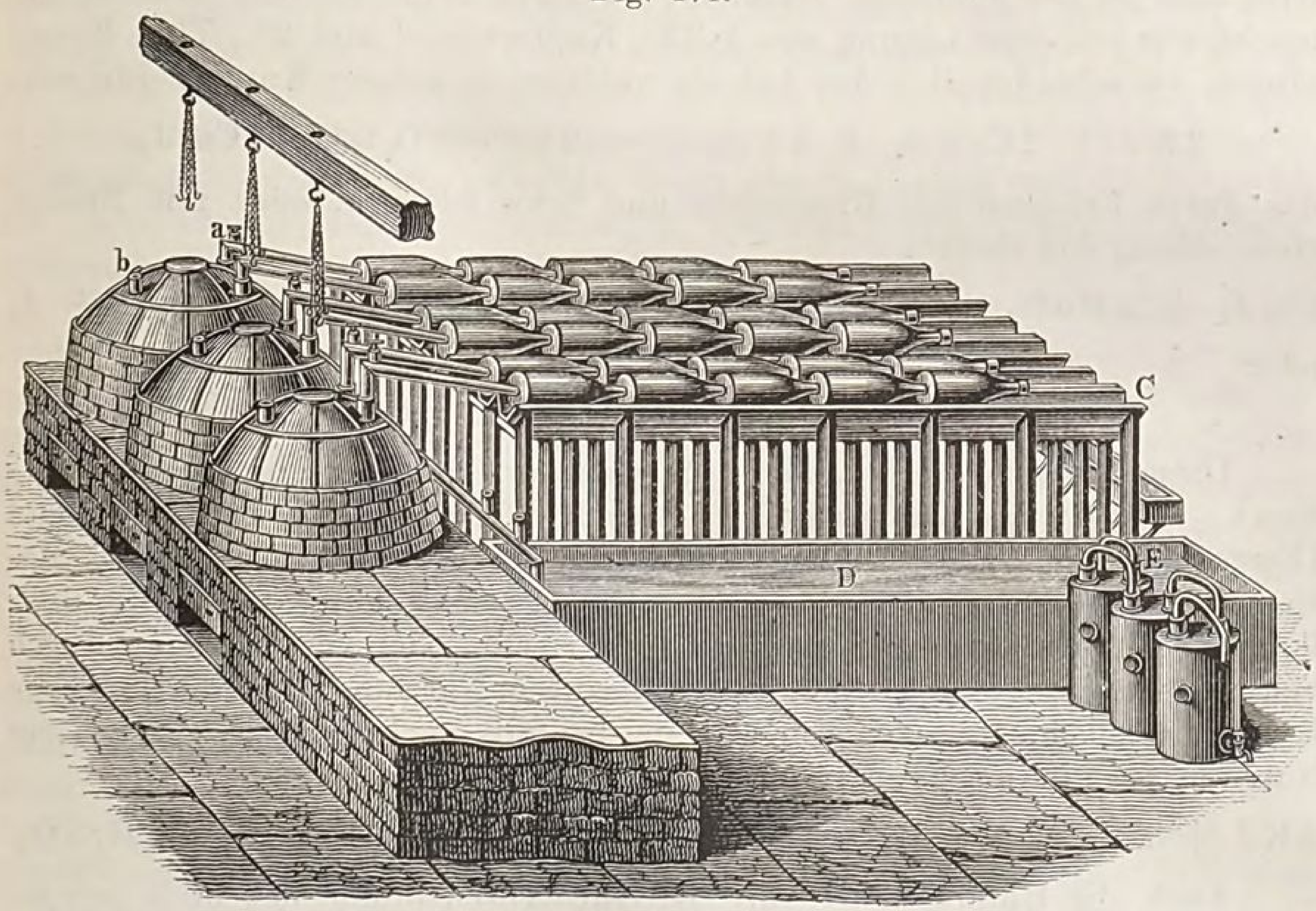
Die mit Schwefelsäure versetzte Lauge enthält begreiflich auch Chlorwasserstoffsäure, weil in ihr reichlich Chlornatrium (Kochsalz) vorhanden ist, aber es kann sich demungeachtet nicht eher Chlor entwickeln, bis alle Jodwasserstoffsäure zersetzt ist. Auch Brom kann aus gleichem Grunde erst nach dem Jod auftreten. Der gute Erfolg der Destillation hängt vorzüglich von der gehörig langsamen Leitung derselben, durch mässiges Erwärmen ab, was leichter bei grösseren als bei kleineren Mengen Lauge zu erreichen ist. Das Ende des Processes wird, wie schon vorhin erwähnt, durch die Tubulatur *a*, Fig. 171, erkannt, deren Stöpsel man von Zeit zu Zeit öffnet. Das bei der Destillation übergehende und aus den kleinen unten in den Vorlagen befindlichen Oeffnungen ausfliessende Wasser, kommt bei der nächsten Destillation in den Destillirkessel. In der letzten Vorlage befinden sich gewöhnlich farblose, lange, biegsame Nadeln von Jodcyan, die sich in Folge des Vorhandenseins kleiner Mengen von Cyanverbindungen in der Jodlauge bilden.

In Frankreich wird zu Cherbourg und Brest Jod aus dem Varec fabricirt. Die im Wesentlichen wie in England aus dem Varec erhaltene Jodlauge wird aber, nach einem von Barruel eingeführten Verfahren, nachdem sie mit Schwefelsäure angesäuert worden und die Reste von schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen durch Einblasen von Luft oxydirt worden sind, nicht mit Braunstein erhitzt, sondern Chlorgas durch dieselbe geleitet, und zwar eben nur so viel, als zur volständigen Zersetzung der vorhandenen Jodmetalle erforderlich ist. Die Zuleitung des Chlors muss

[1]) Dieser Apparat weicht nur in ganz geringfügigen Einzelheiten von dem oben beschriebenen ab.

sehr vorsichtig geschehen, weil bei Mangel an Chlor ein Theil der Jodide unzersetzt bleibt, bei Ueberschuss desselben Chlorjod resp. jodsaures Salz gebildet würde. Um die Beendigung der Operation zu erkennen bringt man zwei Proben der Flüssigkeit in Reagensgläser und versetzt zunächst die eine mit concentrirtem Chlorwasser. Entsteht dadurch eine Abscheidung von Jod, so fährt man mit dem Einleiten von Chlor fort, tritt keine Fällung ein, so versetzt man die zweite Probe mit einer Lösung von Jodkalium, durch welche nun im Falle überschüssig Chlor eingeleitet war, eine Ausscheidung von Jod entsteht. Ist dies der Fall, so setzt man kleine Quantitäten der ursprünglichen (angesäuerten) Jodlauge hinzu, so lange als noch eine Jodausscheidung stattfindet. — Das ausgeschiedene Jod wird durch Decantiren von der Flüssigkeit getrennt, mit möglichst kaltem

Fig. 171.



Wasser gewaschen und durch Ausbreiten auf poröse Thonplatten getrocknet. Da das Jod sich sehr leich verflüchtigt, so begnügt man sich meist mit einer unvollkommnen Entwässerung, so dass das in den Handel kommende französische Jod oft wasserhaltig und deshalb etwas billiger als das englische Jod ist. Häufig wird das Jod aber noch einer Sublimation aus Retorten unterworfen, die ganz im Sand liegen und deren kurzer, weiter Hals in Gefässe von Steinzeug münden, welche die Gestalt kleiner aufrechtstehender Fässer haben und als Vorlagen dienen (siehe Fig. 172). Die nach der Fällung des Jods bleibende Lauge soll eingedampft und dann mit Schwefelsäure und Braunstein erhitzt werden, um daraus das Brom zu gewinnen.

Sowohl bei der Destillation der Jodlauge mit Schwefelsäure und Braunstein, als auch bei der Behandlung derselben mit Chlorgas ist die Möglichkeit eines Verlustes an Jod durch Bildung von Bromjod oder Chlorjod vorhanden. Aus diesem Grunde verdienen diejenigen Methoden der

Abscheidung des Jods Beachtung, bei denen die Möglichkeit dieses Verlustes ausgeschlossen ist. Luchs [1]) empfiehlt, das Jod aus der durch Schwefelsäure angesäuerten Jodlauge mittelst zweifach chromsauren Kaliums zu fällen und es dann noch zu sublimiren. Die abgegossene Flüssigkeit kann noch auf schwefelsaures Kalium verarbeitet werden:

$$6KJ + K_2Cr_2O_7 + 10H_2SO_4 = 3J_2 + 6KHSO_4 + 2KCr(SO_4)_2\,{}^{2)} + 7H_2O.$$

Erhitzt man die durch Schwefelsäure angesäuerte Jodlauge mit Eisenchloridlösung, so entweicht aus derselben alles Jod. Eisenchlorid und Jodwasserstoffsäure geben nämlich Eisenchlorür, Chlorwasserstoffsäure und Jod (R. Wagner) [3]):

$$2HJ + Fe_2Cl_6 = 2FeCl_2 + 2HCl + J_2.$$

Gibt man zu der Jodlauge, nachdem sie durch Schwefelsäure neutral gemacht worden, eine Lösung aus 1 Thl. Kupfervitriol und $2^1/_4$ Thln. Eisenvitriol, so scheidet sich das Jod als unlösliches weisses Kupferjodür aus:

$$2KJ + 2CuSO_4 + 2FeSO_4 = 2KFe(SO_4)_2\,{}^{4)} + Cu_2J_2,$$

das durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure, oder mit Braunstein allein, Jod liefert:

$$Cu_2J_2 + 2MnO_2 + 4H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2MnSO_4 + 4H_2O + J_2$$

oder

$$Cu_2J_2 + 3MnO_2 = 2CuO + Mn_3O_4 + J_2.$$

Diese Methode ist besonders für jodarme Laugen geeignet (Soubeiran). Anstatt das Kupferoxydsalz (den Kupfervitriol) durch Eisenvitriol (Ferrosulfat) zu Oxydulsalz zu desoxydiren, kann man auch die Desoxydation durch schweflige Säure bewerkstelligen. Man leitet durch die Jodlauge Schwefligsäuregas, bis sie danach riecht, oder versetzt sie, durch Schwefelsäure angesäuert, mit schwefligsaurem Natrium und gibt dann die Kupfervitriollösung hinzu, welche man ebenfalls noch mit schwefligsaurem Natrium vermischen kann (Persoz):

$$2KJ + 2CuSO_4 + H_2O + H_2SO_3 = Cu_2J_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4.$$

Auch die Untersalpetersäure ist zur Abscheidung des Jods vorgeschlagen (Moride [5]), Lauroy [6]), Pellieux und Mazé-Launay) [7]). Dieselbe zersetzt nur die Jodwasserstoffsäure, nicht aber Brom- und Chlorwasserstoffsäure. Die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung:

$$4HJ + N_2O_4 = 2H_2O + 2NO + 2J_2.$$

Das entweichende Stickoxyd lässt sich durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft wieder in Untersalpetersäure überführen, die nun von Neuem zur Einwirkung verwandt werden kann.

[1]) Chem. Cent. 1861, 894; Dingl. pol. J. 162, 375.

[2]) Diese Verbindung ist Chromalaun, ein Doppelsalz von schwefelsaurem Chrom und schwefelsaurem Kalium ($2KCrSO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$). Sie krystallisirt mit $12H_2O$.

[3]) Dingl. pol. J. 162, 77.

[4]) Diese Verbindung ist Eisenalaun.

[5]) Dingl. pol. J. 181, 215. — [6]) Dingl. pol. J. 192, 172. — [7]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 988.

Es lässt sich nicht in Abrede stellen, dass bei dem Einäschern der Tange, also bei der Darstellung von Kelp und Varec eine nicht unbedeutende Menge von Jod durch Verflüchtigung und Zersetzung der vorhandenen Jodmetalle verloren geht [1]). Es ist deshalb empfohlen worden, die nasssen Tange durch eine Art Gährung zu einem Brei zergehen zu lassen, diesen auszupressen und den Saft zu verarbeiten (Kunze) [2]) oder die getrockneten Tange der trocknen Destillation zu unterwerfen (Stanford) [3]). Besonders letzteres Verfahren wurde seiner Zeit von Fachmännern sehr empfohlen und von der Jury der Londoner Weltausstellung 1862 prämiirt, aber weder dieses noch das vorher angeführte hat sich in der Praxis sonderlich bewährt. Bei einem im Grossen ausgeführten Versuche [4]) wurden durch trockne Destillation von 1 000 000 Kg Tange, 1300 Kg Jod, 8145 l flüchtiges Oel, 10 125 l Paraffinöl, 4590 l Naphtaöl und 28 315 cbm Leuchtgas neben anderen weniger wichtigen Producten gewonnen. Auch der Vorschlag von Moride [5]), die Tange mittelst tragbarer Oefen am Fundorte zu rösten und so ihr Gewicht zu vermindern, da der Transport der Algen ziemlich schwierig und kostspielig ist, hat der Methode in der Praxis nicht mehr Eingang verschafft. Ebenso haben die Methoden von Collet und de Lavilasse [6]), von E. Sonstadt [7]), und von Bechi [8]) wenig Anklang gefunden.

In neuerer Zeit werden auch aus den Mutterlaugen des rohen Chilisalpeters nicht unbeträchtliche Mengen von Jod dargestellt. In den peruanischen Cantonen La Noria, Jungay, Cocina und Argentina findet sich in ausserordentlich grossen Mengen ein Mineral, das als Caliche bezeichnet wird und vorwiegend aus Natronsalpeter ($NaNO_3$) besteht, daneben aber noch Kochsalz und Jodverbindungen, namentlich jodsaures Natrium und etwas Jodnatrium und Jodmagnesium enthält. Dasselbe ist das Rohmaterial für die Fabrikation des Natronsalpeters, welcher durch Umkrystallisiren daraus erhalten wird. Dabei bleiben die leichter löslichen Jodverbindungen in den Mutterlaugen, und nur ein kleiner Theil derselben geht in den Salpeter über. Nach Analysen von Langbein enthält die Mutterlauge pro Liter 2·75 bis 4·80 g Jod, während nach Krafft im rohen Chilisalpeter nur 0·959 Proc. Jod enthalten sind. In der Fabrik der *Société nitrière* zu Tarapaca wurde zuerst zur Gewinnung des Jods aus diesen Laugen nach einer von Thiercelin eingeführten Methode das jodsaure Natrium durch schweflige Säure und schwefligsaures Natrium reducirt:

$$2\,NaJO_3 + 5\,SO_2 + 4\,H_2O = 2\,NaHSO_4 + 3\,H_2SO_4 + J_2,$$

später durch salpetrige Säure (durch Verbrennen von 5 Thln. Salpeter mit 1 Thl. Kohle erhalten) das Jod des jodsauren Natriums und des Jodnatriums abgeschieden. Es wurden so im Jahre 1868 täglich 40 Kg Jod gewonnen, entsprechend einer Jahresproduction von 290 bis 300 Ctnr.

Diese Fabrik hat jetzt jedoch die Jodgewinnung eingestellt. Eine andere peruanische Fabrik stellt mittelst schwefligsaurem Natrium und

[1]) Aeschert man eine Seepflanze, z. B. Carragheen, bei hoher Temperatur ein, so findet man in der Asche keine Spur Jod.

[2]) Chem. Cent. 1850, 716. — [3]) Jahresber. f. Chem. 1862, 661. — [4]) Dingl. pol. J. **173**, 239. — [5]) Dingl. pol. J. **181**, 215. — [6]) Wagner, Jahresber. 1874, 373. [7]) Dingl. pol. J. **207**, 144. — [8]) Ding. pol. J. **121**, 289.

Kupfervitriol Kupferjodür aus den Salpetermutterlaugen dar. Dieselbe hat bereits im Jahre 1873 15 000 Kg und im Jahre 1874 50 000 Kg Jodkupfer in den Handel gebracht.

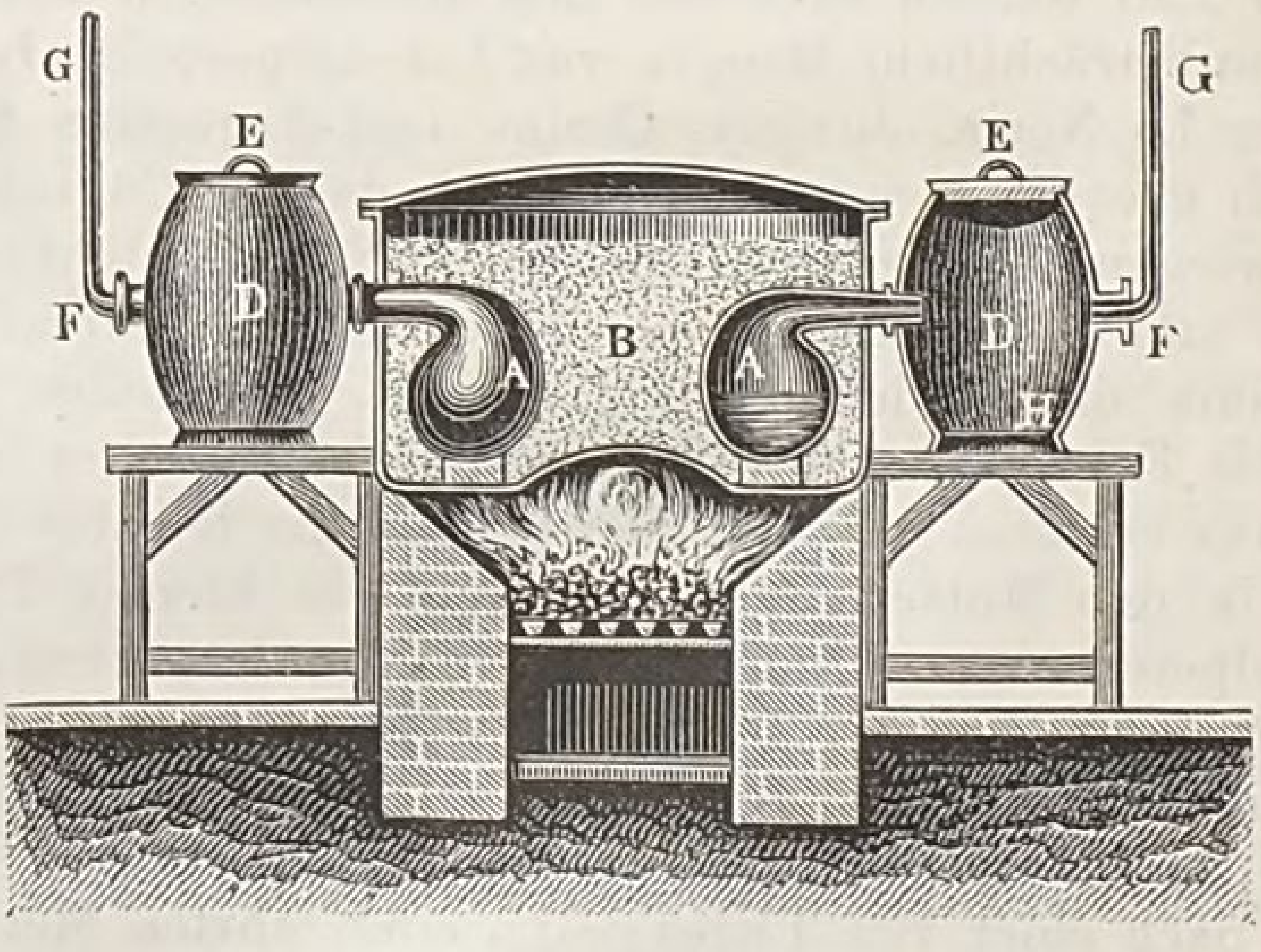
Zur Darstellung des Jods aus Phosphoriten hat Thibaut [1]) eine Methode angegeben, die sich bis jetzt aber noch nicht in der Praxis eingebürgert hat.

Von dem in den Handel kommenden Rohjod ist das englische reiner als das französische, durch Fällen erhaltene. Tissandier erhielt bei der Analyse des letzteren folgende Zahlen:

Jod	76·21	79·50	84·25	88·61	94·12
Chlor	0·88	0·71	0·92	0·52	0·30
Salze	1·11	1·02	0·80	0·72	0·40
Wasser	21·80	18·77	14·03	10·15	5·18.

Um das Rohjod zu reinigen, wird es einer Sublimation unterworfen. Man erhält dabei ein um so reineres Jod und desto schöner ausgebildete Krystalle, bei desto niedrigerer Temperatur man dieselbe ausführt. Der dazu in der Technik angewandte Apparat ist in Fig. 172 abgebildet. *AA* sind die

Fig. 172.



Retorten, welche das Jod enthalten und von welchen je sechs in ein Sandbad *B* eingesetzt sind, *DD* thönerne Vorlagen, welche mit einem Deckel *E* zum Entleeren derselben, mit einem Siebboden *H* und einem Ableitungsrohr *FG* versehen sind. Durch *H* läuft das mit überdestillirende Wasser ab, durch *FG* findet die erwärmte Luft ihren Ausweg. Die Vorlagen werden nicht künstlich gekühlt und die Retorten, von denen jede 20 Kg Jod enthält, nur mässig erhitzt.

Eine Verunreinigung des käuflichen Jods, die sich nicht durch Sublimation völlig entfernen lässt, ist Jodcyan (JCN). Wittstein [2]) fand in einem Fall 28·75 Proc. Jodcyan in einem käuflichen Jod. Solches Jod ist hauptsächlich zur pharmaceutischen Anwendung sehr gefährlich, da ein daraus dargestelltes Jodkalium cyankaliumhaltig werden kann.

[1]) Dingl. pol. J. **215**, 465. — [2]) Vierteljahrschr. pr. Pharm. **20**, 261.

Zur Darstellung von chemisch reinem Jod hat Stas[1]) zwei Methoden angegeben, von denen die erste darauf beruht, dass eine concentrirte Lösnng von Jod in Jodkalium von Wasser gefällt wird, die andere auf der Zersetzbarkeit von Jodstickstoff durch Wasser sich gründet. Nach der ersten Methode wird eine Lösung von Jodkalium in dem gleichen Gewicht Wasser mit käuflichem Jod gesättigt (auf 1 Thl. Jodkalium ungefähr 4 Thle. Jod), die Flüssigkeit bis zum Beginn einer bleibenden Fällung mit Wasser verdünnt, nach der Klärung abgegossen und nun unter Schütteln mit $^3/_4$ derjenigen Wassermenge versetzt, welche nach einem vorläufigen Versuche erforderlich gewesen wäre, um alles auf diese Weise abscheidbare Jod zu fällen. Das ausgeschiedene Jod wird durch Decantation gewaschen, mit Wasser destillirt und nach dem Abtropfen über öfter erneuertem salpetersauren Calcium getrocknet (alle anderen Trocknungsmittel verunreinigen das Jod wieder). Zur Beseitigung der letzten Reste von Wasser und des etwa vorhandenen Jodwasserstoffs wird es schliesslich zweimal mit je 5 Proc. fein gepulvertem, reinen Baryt destillirt. Nach der zweiten Methode wird der durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Jod dargestellte Jodstickstoff mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen, in einem ausgezogenen Trichter gesammelt, nach dem Abtropfen des Ammoniaks mit kaltem Wasser übergossen und, wenn die schwarze Farbe des Niederschlags sich in eine bräunliche verwandelt und das Waschwasser sich gelb bis orangebraun gefärbt hat, in einem geräumigen Ballon in dem zehnfachen Gewicht Wasser vertheilt. Diese Mischung wird nun im Wasserbade langsam auf 60 bis 65° erwärmt. Bei dieser Temperatur zersetzt sich der Jodstickstoff rasch unter Aufbrausen, während er sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam zerlegt (250 g in 4 bis 6 Wochen) bei 70 bis 80° mit stürmischer Heftigkeit und bei 100° mit Detonation. Nach Beendigung des Aufbrausens erhitzt man zuletzt auf 100°, um Spuren von unzersetztem Jodstickstoff zu beseitigen. Die Zersetzungsproducte sind ausser gasförmig entweichendem Stickstoff Jod, eine Lösung von Jod in Jodammonium und ein weisses, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliches Ammoniumsalz, nach Stas jodsaures Ammonium. Der Brei wird auf einen ausgezogenen Trichter gegossen, mit Wasser ausgewaschen und dann mit Wasser destillirt (wobei das weisse Salz in der Retorte zurückbleibt) und das abgetropfte Jod nach dem Trocknen über salpetersaurem Calcium, wie oben angegeben, mit Baryt destillirt.

Zur Wiedergewinnung des Jods aus Rückständen, wie sie sich häufig in chemischen oder pharmaceutischen Laboratorien ansammeln, verfährt man am zweckmässigsten nach F. Beilstein[2]) in folgender Weise. Die Lösung der betreffenden Rückstände wird mit kohlensaurem Natrium im Ueberschuss versetzt, eingedampft, geglüht (bei etwa eintretender Schwärzung so lange, bis die Masse wieder weiss geworden) und die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt. Darauf leitet man ein Gemisch von salpetriger Säure und Untersalpetersäure ein, wie man es durch Einwirkung von Salpe-

[1]) Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse, übersetzt von L. Aronstein (Leipzig 1867) S. 137; Zeitschr. analyt. Chem. 6, 419; Jahresb. f. Chem. 1867, 159.

[2]) Zeitschr. Chem. 1870, 528.

tersäure auf Stärke erhält. 90 g Salpetersäure werden in einem geräumigen, mit Gasleitungsrohr versehenen Kolben mit 15 g Stärke versetzt und gelinde erwärmt [1]). Sobald sich rothe Dämpfe entwickeln, entfernt man die Flamme und kühlt, wenn nach einigen Minuten die Reaction zu heftig wird, mit kaltem Wasser. Das Einleiten wird so lange fortgesetzt, bis kein Jod mehr ausfällt. Das ausgeschiedene Jod wird dann mit kaltem Wasser ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und zweckmässig sublimirt, da mit ausgeschiedene Salze sich nur schwer durch Auswaschen entfernen lassen.

Liegen unlösliche Jodverbindungen, z. B. Quecksilberjodür, vor, so bringt man dieselben nach L. Henry [2]) mit granulirtem Zink oder Eisenfeilspänen und Wasser zusammen. Beim Erhitzen bildet sich dann lösliches Zink oder Eisenjodür, das wie vorher mit salpetriger Säure versetzt werden kann.

Um das schliesslich erhaltene Jod zu sublimiren, kann man sich zweckmässig einer von Mohr [3]) angegebenen Methode bedienen. Man breitet das Jod auf den Boden einer flachen Porcellanschale ohne Ausguss aus, deren Rand mit Quarzsand abgeschliffen ist, so dass eine Glasscheibe gut darauf passt, und verklebt die Fugen mit Papierstreifen. Die Schale wird in ein ziemlich hoch mit Sand beschüttetes Sandbad eingesetzt und dieses längere Zeit mässig erhitzt. Das Jod setzt sich dann in plattenförmigen fest haftenden Krystallen an die Glasscheibe an. Die Sublimation muss mehrere Tage dauern, oder wenigstens mit dem frühen Morgen anfangen und erst mit Tagesschluss unterbrochen werden. Sublimirt man in dieser Weise gewöhnliches rohes Jod, so streut man zweckmässig vor der Sublimation etwas fein gepulvertes Jodkalium darüber, um etwa vorhandenes Chlorjod wegzunehmen. Das Chlor tritt zu dem Kalium und es wird die äquivalente Menge Jod frei. Kleine Mengen etwa vorhandener Feuchtigkeit entweichen durch die Papierfugen.

Das Jod, wie es in den Handel kommt, besteht aus schwarzgrauen, metallglänzenden, tafelförmigen Krystallbruchstücken. Das aus Jodstickstoff abgeschiedene völlig reine Jod ist im festen und im geschmolzenen Zustande nach Stas vollkommen schwarz. In dünnen Schichten, wie man sie durch Ausbreiten und Pressen von geschmolzenem Jod zwischen Spiegelplatten erhält, ist es mit braunrother Farbe durchsichtig, und schon durch Schichten von sehr geringer Dicke geht nur das äusserste Roth des Spectrums hindurch (Schultz-Sellack) [4]). Das geschmolzene Jod scheint die gleiche Farbe zu besitzen. Das Jod ist sehr weich, so dass man beim Zerreiben desselben kein knirschendes Geräusch hört. Sein specifisches Gewicht ist nach Gay-Lussac 4·948 bei 17°, nach Billet 4·917 bei 40·3°; 4·886 bei 60°; 4·857 bei 79·6°; 4·841 bei 89·8°; 4·825 bei 107°. Es dehnt sich danach bei Temperaturzunahme für je 1° um 0·000235 seines Volums aus. Es schmilzt zwischen 113 bis 115° (Stas), erstarrt bei 113·6° (Regnault) und siedet über 200° (Stas). Nach früheren Angaben war

[1]) Man muss zuerst die Säure, dann die Stärke in den Kolben bringen, weil letztere im umgekehrten Fall sich so fest an den Boden des Kolbens setzt, dass der Kolben beim Erwärmen springen kann.

[2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 599. — [3]) Mohr, Commentar zur Pharmacop. Germ. Braunschweig 1873, S. 472. — [4]) Pogg. Ann. 140, 334.

der Schmelzpunkt 107°, der Siedepunkt 180° (Gay-Lussac). Im luftleeren Raum schmilzt das Jod dagegen nicht, sondern verdampft (ähnlich dem Salmiak) ohne zu schmelzen [1]). Der Dampf desselben hat, wie schon gesagt, eine violette Farbe, aber nur dann, wenn er ungesättigt, mit Luft oder anderen Gasen gemischt ist, der gesättigte Dampf dagegen ist intensiv blau und zwar vom Siedepunkte an bis zur höchsten Temperatur, die ein enges Rohr von schwer schmelzbarem Glase auszuhalten vermag (Stas).

Das Absorptionspectrum des Joddampfes ist zuerst von Plücker [2]) beobachtet und dann von Thalèn [3]) näher untersucht und sehr sorgfältig gezeichnet worden. Der Dampf lässt das violette Licht selbst in den dicksten Schichten durch, in dünneren Schichten (schon Reagensglasdicke reicht hin) absorbirt er vorzugsweise Grün, in dickeren Schichten auch Orange und Gelb, so dass er also nur die blauen und rothen Strahlen durchlässt [4]). Bei mässiger Absorption bilden die Streifen mehrere mit einander vermengte Reihen, in deren jeder die Streifen nicht äquidistant sind, sondern sich mit wachsender Wellenlänge von einander entfernen. Jeder Streifen lässt sich auflösen in mehrere sehr feine Striche, welche unter sich mehr oder weniger regelmässige Gruppen bilden. Mit Erhöhung der Temperatur dehnt sich die Absorption über alle Theile des Spectrums, ausgenommen Violett, aus [5]).

Ein mit Joddampft gefülltes Hohlprisma, das nur die rothen und blauen Strahlen durchlässt, bricht die rothen Strahlen stärker als die blauen. Das Dispersionsvermögen verändert sich im umgekehrten Verhältnisse mit der Temperatur (Leroux [6]).

Das Funkenspectrum (Emissionsspectrum) des Jods im Geissler'schen Rohr besteht aus einer grossen Anzahl ($J\alpha$ bis $J\zeta$) heller Linien, deren Mehrzahl in Gelbgrün und Gelb liegt. Die Wellenlänge der ersten Linie ist 6130, die der letzten 4215. Nach Salet [7]) erhält man bei Anwendung eines elektrischen Stroms von schwacher Tension helle Linien, welche mit denen des Absorptionsspectrums zusammenfallen. Zum Rothglühen erhitzter Joddampf gibt ein continuirliches Spectrum.

Die violette Farbe des ungesättigten Dampfes ist sehr schön zu bemerken, wenn man Jod auf einen heissen Stein oder in einen nicht ganz bis zum Glühen erhitzten Porcellantiegel wirft. Auch kann man in einen grossen Kolben einige Gramme Jod hineinbringen, und denselben im Sandbad allmälig erhitzen; derselbe füllt sich dann nach und nach mit dem prächtig violetten Dampf, der sich in den oberen kälteren Theilen in kleinen, schimmernden Krystallen verdichtet. Der Joddampf ist der dichteste von allen bekannten Gasen; sein specif. Gewicht ist zu 8·716 (Dumas, Deville und Troost) gefunden worden; aus dem Moleculargewicht des Jods berechnet ist er 8·7654.

Ungeachtet des hohen Siedepunkts verdampft das Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft ziemlich rasch und ist mit den Wasser-

[1]) Lothar Meyer, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 1627. — [2]) Jahresb. f. Chem. 1863, 109. — [3]) Pogg. Ann. **139**, 503. — [4]) Vergl. Andrew's Chem. News. **24**, 75; Bull. soc. chim. (2) **16**, 228.

[5]) Nach Dumas ist Joddampf in dicken Schichten (schon von 0·1 m an) so dunkel, dass er Tages- oder Kerzenlicht nicht hindurchlässt.

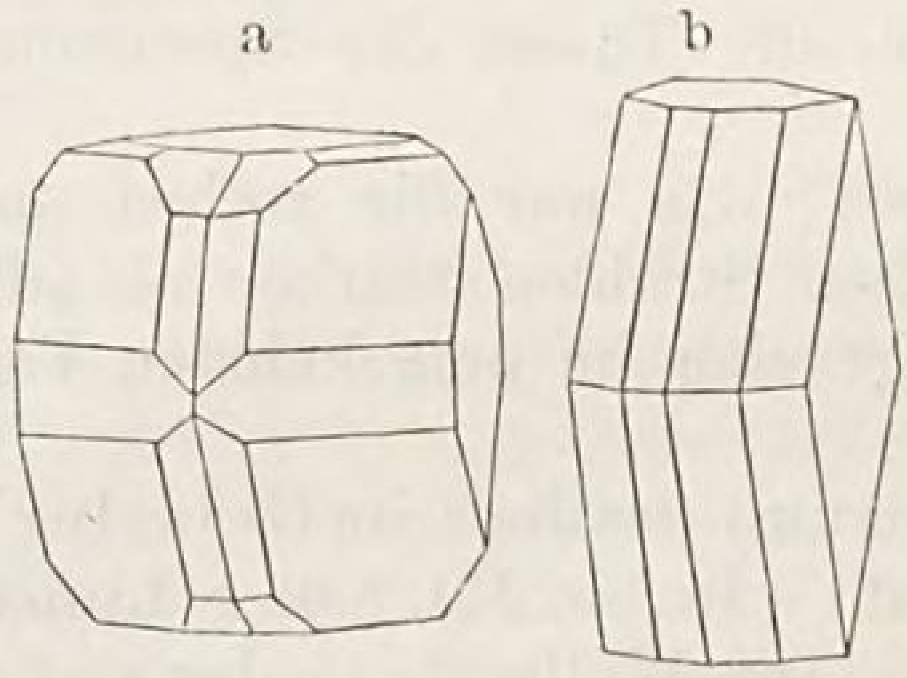
[6]) Comp. rend. **55**, 126; Pogg. Ann. **117**, 665. — [7]) Ann. chim phys. (4) **28**, 29; Comp. rend. **75**, 76.

dämpfen flüchtig. Es riecht eigenthümlich; der Geruch erinnert entfernt an unterchlorige Säure. Der Geschmack ist herbe, scharf. Er wirkt auf den Organismus sehr energisch, als ätzende Substanz, corrodirt die Schleimhaut; schon sein Dunst greift die Augenlider, Nasenhöhle und Mundhöhle heftig an. Die Oberhaut wird davon braun gefärbt, die Färbung verschwindet aber nach einigen Stunden, sogleich beim Befeuchten mit Ammoniakflüssigkeit.

Das Jod gehört zu den Körpern, deren Neigung zu krystallisiren ausserordentlich gross ist; es ist nur im krystallisirten Zustande gekannt. Nach dem Schmelzen erstarrt es krystallinisch und bei der Verdichtung seiner Dämpfe tritt es ebenfalls stets krystallisirt auf. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an; sie erscheinen meistens als dünne, geschobene Tafeln, die besonders gross und schön erhalten werden, wenn man grössere Mengen von Jod in einer mit einer Glastafel bedeckten Porcellanschale vorsichtig der Sublimation unterwirft (S. 434). Das Axenverhältniss derselben ist 4 : 3 : 2 (Marignac). Bei sehr langsamer Sublimation in niederer Temperatur entstehen ausgebildetere aber kleinere Krystalle. Auch aus einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure, wie sie sich durch allmälige Zersetzung der Säure bei Luftzutritt bildet, oder aus einer Lösung in Alkohol schiessen vollkommen ausgebildete Krystalle an. Fig. 173 *a* zeigt die complicirteste Form, Fig. 173 *b* eine gewöhnlichere, in der es sich aus solchen Lösungen abscheidet.

Fig. 173.

a b



Das starre Jod ist Nichtleiter der Elektricität, das geschmolzene leitet nach Inglis den Strom einer Säule von 60 bis 90 Paaren. Nach Riess[1]) verhält es sich gegen Reibungselektricität als Halbleiter. Die specifische Wärme des festen Jods ist nach Regnault 0·05412, die latente Wärme des flüssigen Jods 11·7 und die des gasförmigen Jods 23·95 Wärmeeinheiten.

Von Wasser wird das Jod nur in geringer Menge aufgelöst. Nach Gay-Lussac bedarf 1 Thl. Jod 7000 Thle. Wasser, um gelöst zu werden, nach Bosse, bei 15° C., 3800 Thle., nach Wittstein, bei 10 bis 12° C., 5524 Thle., nach Dossios und Weith[2]) bei 6·3° 6582 Thle. Wasser. Die Lösung, das Jodwasser, ist bräunlich gelb oder gelbbraun. Sie zerstört die Farbe des durch Indigolösung oder Lackmustinctur gebläueten Wassers; ein Zusatz von Salzsäure erhöht die bleichende Wirkung nicht, schwächt sie vielmehr (Schönbein; vergl. S. 290).

Eine krystallinische Verbindung mit Wasser, wie sie Chlor und Brom in der Nähe des Gefrierpunktes geben, bildet das Jod nicht.

Wasser, welches Salze enthält, namentlich Salmiak und salpetersaures Ammonium, löst das Jod weit reichlicher als reines Wasser, und die wässerigen Lösungen von Jodmetallen, z. B. von Jodkalium, so wie von Jodwasserstoffsäure nehmen es in sehr bedeutender Menge zu tiefbraunen Lösungen auf.

[1]) Pogg. Ann. 64, 51. — [2]) Zeitschr. Chem. 1869, 379; es lösten sich 0·01519173 g im l.

Dossios und Weith[1]) haben folgende Tabelle für die Löslichkeit des Jods in Jodkaliumlösung angegeben:

Specif. Gew. bei 7·9°	Procente	
	Jodkalium	Jod
1·0234	1·802	1·173
1·0433	3·159	2·303
1·0668	4·628	3·643
1·0881	5·935	4·778
1·1112	7·201	6·037
1·1382	8·663	7·368
1·1637	10·036	8·877
1·1893	11·034	9·949
1·2110	11·893	11·182
1·2293	12·643	12·060

Ein Zusatz von Gerbsäure erhöht ebenfalls die Löslichkeit des Jods in Wasser[2]). Nach Th. Koller[3]) ist bei Zusatz von 3·3 Thle. Gerbsäure 1 Thl. Jod in 450 Thln. Wasser von 12° löslich, bei Zusatz von 0·015 Thln., bei gelinder Wärme in 240 Thln. Wasser. Auch Alkohol, Weingeist und Aether lösen das Jod reichlich, die weingeistige Lösung (1 : 10) wird Jodtinctur (*Tinctura Jodi*) genannt. In diesen Lösungen werden aber der Alkohol und Aether allmälig durch das Jod zersetzt, es entsteht Jodwasserstoffsäure[4]). Schüttelt man Jodtinctur, die vor längerer Zeit bereitet ist, mit Kupferfeilspänen, so nehmen diese das Jod weg, indem Kupferjodür entsteht, und die farblose Flüssigkeit gibt dann schon durch saure Reaction das Vorhandensein von Jodwasserstoffsäure zu erkennen (Herzog). Die verdünnte alkoholische Lösung ist gelb, die concentrirte dunkelbraun. Auch in flüssigem Schwefligsäureanhydrid ist das Jod löslich[5]).

Höchst ausgezeichnete Lösungsmittel für das Jod sind ferner Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Schwefelkohlenstoff löst das Jod mit sehr intensiver prächtig violetter Farbe. Die Intensität der Lösung ist so ausserordentlich stark, dass dadurch der Schwefelkohlenstoff zu einem der empfindlichsten Erkennungsmittel des Jods wird. Bei höchst geringen Mengen von Jod ist die Färbung rosenroth. Chloroform löst das Jod zu einer ebenfalls rothen Lösung, enthält dasselbe aber auch nur wenig Alkohol, so ist die Lösung braun[6]), Auch von Benzin und anderen Kohlenwasser-

[1]) Zeitschr. Chem. 1869, 379. — [2]) Debauque, J. pharm. (3) 20, 34. — [3]) Zeitschr. Chem. 1866, 380. — [4]) Vergl. P. Carles, Pharm J. Trans. (3) 5, 88. — [5]) Sestini, Zeitschr. Chem. 1868. 718.

[6]) Das Jod wird dadurch zu einem bequemen Mittel, Alkohol in Chloroform zu erkennen. Man wirft in das Chloroform ein Stück Chlorcalcium, um das Wasser zu binden und setzt dann ein wenig Jod zu. Ist die Lösung roth, so war das Chloroform frei von Alkohol, ist sie braun, enthält es Alkohol (Otto).

stoffen wird Jod mit violetter Farbe gelöst. Spectroskopisch untersucht zeigt sich, dass eine verdünnte Lösung von Jod in Alkohol das Blau ganz absorbirt, eine concentrirte mehr Gelb und Roth. Eine verdünnte Lösung in Schwefelkohlenstoff gibt einen verwaschenen breiten Streifen in Grün, eine concentrirte absorbirt alle Lichtstrahlen, lässt aber die Wärmestrahlen (ultrarothen Strahlen) unverändert hindurch, so dass Tyndall [1]) eine solche Lösung als Strahlenfilter benutzt, um die Wärmestrahlen zu isoliren. Die Verschiebung der Absorption von Blau nach Grün, je nach dem Lösungsmittel, erklärt sich aus der stärker brechenden Kraft des Schwefelkohlenstoffs gegenüber dem Alkohol, die Veränderung der Farbe daraus, dass die violette Farbe der Schwefelkohlenstofflösung das Grün, die gelbe alkoholische Lösung das Blau absorbirt.

Bringt man eine wässerige Jodlösung mit Schwefelkohlenstoff zusammen, so wird der grösste Theil des Jods von dem Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Der Theilungscoefficient (vergl. S. 396) ist nach Berthelot und Jungfleisch [2]) etwa 400, wie sich aus folgenden Zahlen ergibt:

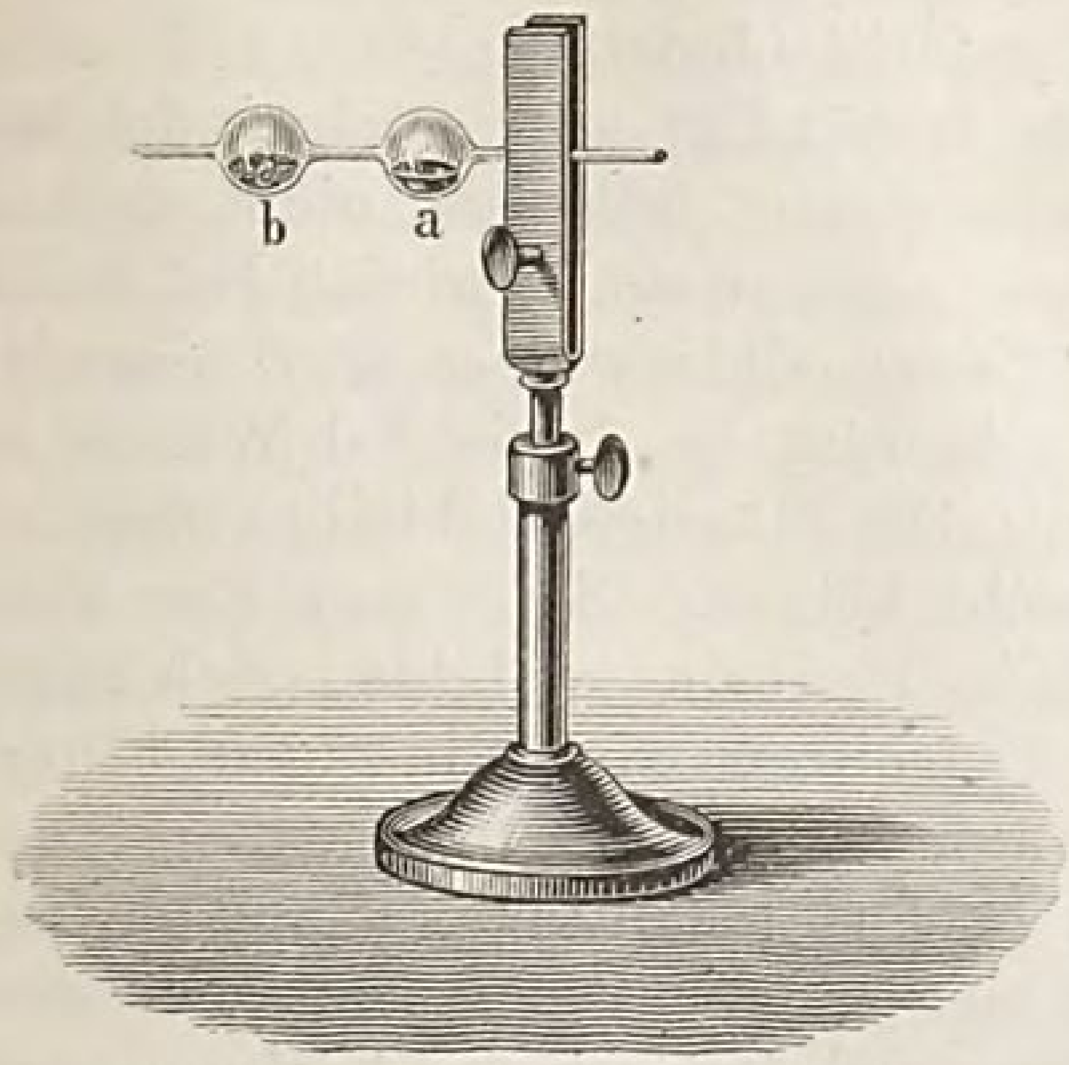
Menge des Jods in 10 cbcm H_2O	Menge des Jods in 10 cbcm CS_2	Theilungs-coefficient
0·0041	1·74	1 : 420
0·0032	1·29	1 : 400
0·0016	0·66	1 : 410
0·0010	0·41	1 : 410
0·00017	0·076	1 : 440

Der chemische Charakter des Jods ist, wie schon mehrfach gesagt, der des Broms und Chlors, aber das Vereinigungsstreben zwischen ihm und anderen Elementen ist im Allgemeinen schwächer (vergl. S. 268). Es verbindet sich direct mit Schwefel, Phosphor, überhaupt mit den nichtmetallischen Elementen, mit welchen Chlor und Brom sich direct vereinigen, selbst mit Wasserstoff in höherer Temperatur, unter Mitwirkung von Platin (siehe Jodwasserstoffsäure). Es vereinigt sich ferner mit den Metallen, gibt damit die Jodmetalle, Jodide (Haloidsalze). Natrium lässt sich ohne Gefahr mit Jod zusammenschmelzen, Kalium explodirt damit. Quecksilber mit Jod zusammengerieben gibt Quecksilberjodür oder -jodid, je nach den vorhandenen Mengen, Joddampf vereinigt sich mit Quecksilber unter Feuererscheinung. Um dies zu demonstriren, bringt man in die eine Kugel *a* der Kugelröhre, Fig. 174, etwas Quecksilber, in die andere *b* etwas Jod und schmilzt dann die Röhre links von *b* zu oder verschliesst sie mit Kautschukschlauch und Glasstab. Sobald man nun das Jod in der Kugel *b* bis zum Verdampfen erhitzt, findet in *a* Vereinigung von Jod und Queck-

[1]) Die Wärme, Braunschweig 1867, S. 446. — [2]) Compt. rend. 69, 338; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 515.

silber unter Feuererscheinung statt. Das gebildete Quecksilberjodid bleibt theils als geschmolzene rothe Masse zurück, theils sublimirt es, gelb oder roth.

Fig. 174.



Die Jodide der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Erdmetalle sind farblos wie die entsprechenden Chloride und Bromide und gleichen diesen auch hinsichtlich der Löslichkeit, aber manche Jodide der Erzmetalle sind gefärbt und unlöslich, wenn die entsprechenden Chloride und Bromide ungefärbt und löslich sind. So ist Quecksilberjodid scharlachroth, unlöslich, während Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid farblos und löslich sind. Palladiumjodür ist schwarz, unlöslich, Palladiumchlorür und Palladiumbromür sind braun und löslich. Gleich unlöslich oder schwerlöslich wie die entsprechenden Chloride und Bromide, aber meist gefärbt, sind: Jodsilber (gelb), Jodblei (gelb), Quecksilberjodür (gelbgrün), Kupferjodür (weiss). Die unlöslichen und schwerlöslichen Jodide werden, selbstverständlich, durch Wechselzersetzung erhalten; was die Darstellung der löslichen betrifft, so gilt dafür das über die Darstellung der löslichen Bromide Gesagte (Seite 397); man stellt sie direct durch Zusammenbringen von Metall, Jod und Wasser dar, oder indem man eine so erhaltene Lösung von Eisenjodidjodür durch betreffende Basen zersetzt. Begreiflich ist die Bereitung aus Jodwasserstoffsäure und Basen, oder einem Kohlensäure-Salze nicht ausgeschlossen; aber die Jodwasserstoffsäure ist nicht, wie die Chlorwasserstoffsäure, ein fabrikmässig bereiteter Handelsartikel, während Jod ein solcher ist.

Die Wirkung des Jods auf Lösungen der alkalischen Basen ist gleich der des Broms auf diese, es entsteht Jodmetall (Jodid) und Jodsäure-Salz:

$$6\,KOH + 3\,J_2 = 5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2O.$$

Auch auf Sauerstoffverbindungen, welche höherer Oxydation fähig sind, wirkt das Jod bei Gegenwart von Wasser, wie Brom und Chlor wirken, nämlich oxydirend durch Wasserzersetzung, aber weniger energisch als die beiden anderen Halogene. Schweflige Säure wird z. B. dadurch in Schwefelsäure verwandelt:

$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ.$$

Arsenige Säure wird zu Arsensäure:

$$As_2O_3 + 2\,H_2O + 2\,J_2 = As_2O_5 + 4\,HJ.$$

Auf Salze, deren Base oder Säure höher oxydirbar ist, wirkt es oxydirend durch Entziehung von Metall. Unterschwefligsäure-Salze werden z. B. durch Jod zu Tetrathionsäure-Salzen:

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ,$$

arsenigsaures Natrium wird zu arsensaurem Natrium. — Weil eben das Vereinigungsstreben zwischen Jod und Wasserstoff weit geringer ist, als

zwischen Brom und namentlich Chlor, und Wasserstoff, so ist auch die Wirkung desselben auf wasserstoffhaltige Körper, z. B. auf organische Körper, weit schwächer. Es wirkt nicht so zerstörend auf die letzteren, bleicht z. B. sehr wenig kräftig. Stärkemehl, namentlich gelöstes, dünner Stärkekleister, wird von demselben tief blau gefärbt (Jodstärke)[1]).

Die Färbung ist nur in der Kälte beständig, sie verschwindet beim Erwärmen, tritt aber beim Erkalten wieder ein, falls man nicht zu lange erhitzt hatte. Natürlich verschwindet sie auch, wenn man das Jod in eine Verbindung überführt, z. B. schweflige Säure, Chlorwasser u. a. hinzufügt. Zur Demonstration löst man 0·5 g Jodkalium in 3 bis 4 l Wasser und setzt etwas dünnen Stärkekleister hinzu. Die Flüssigkeit bleibt völlig farblos, da Jodverbindungen die Stärke nicht bläuen. Setzt man aber durch einige Tropfen Chlorwasser etwas Jod in Freiheit, so bilden sich augenblicklich tiefblaue Wolken und beim Umrühren wird die ganze Flüssigkeit blau. Bei weiterem Zusatz von Chlorwasser wird die Färbung zuerst intensiver, dann immer heller blau, hierauf roth und zuletzt verschwindet sie ganz. Eine rothe Färbung erhält man immer, wenn man sehr wenig Jod zu Stärkekleister setzt, bei relativ viel Jod ist die Färbung grün. Setzt man zu Jodwasser 3 Proc. Quecksilberchlorid, -nitrat oder -acetat, so wird Stärkekleister nicht davon gebläut, sogleich aber auf Zusatz von Wasserstoffsäuren oder Haloidsalzen[2]). Auch verschiedene organische Substanzen (Resorcin, Orcin, Phloroglucin) beeinträchtigen oder verhindern die Färbung (Hlasiwetz)[3]).

Der Verbrauch von Jod ist in der neueren Zeit durch seine Anwendung in der Farbenindustrie ganz ausserordentlich gestiegen. Die Jodide der Kohlenwasserstoffe sind sehr reactionsfähige Körper und mit Hülfe derselben lassen sich prachtvolle violette, blaue und grüne Theer-(Anilin-)farbstoffe darstellen. Durch diese Anwendung ist der Preis des Jods in der letzten Zeit sehr gestiegen, so dass die Farbenindustrie genöthigt war, weitgreifende Versuche anzustellen, die betreffenden Farben auf andere Weise darzustellen. Ausser in der Farbenindustrie findet das Jod Verwendung in der wissenschaftlichen Chemie, in der Photographie und Medicin. Auch benutzt man es wohl, um Abdrücke von solchen Gegenständen, welche Erhabenheiten auf ihrer Oberfläche zeigen, z. B. von Blättern, zu erhalten. Setzt man solche Gegenstände Joddämpfen aus und druckt sie darauf auf Papier ab, welches mit einer dreiprocentigen weingeistigen Guajacharzlösung imprägnirt ist, so erhält man sehr schöne scharf ausgeprägte Abdrücke in blauer Färbung.

In der Medicin wird das Jod hauptsächlich in weingeistiger Lösung, als Jodtinctur und als Jodkalium angewandt. Es war Coindet in Genf, der das Jod zuerst als Mittel gegen den Kropf anwandte und es hat sich seitdem gezeigt, dass die Heilmittel und Mineralwässer, welche wegen ihrer Eigenschaft, den Kropf zu heilen, berühmt sind, ihre Wirksamkeit Jodverbindungen verdanken. Es ist also nicht nöthig, das Jod für diesen Zweck im freien Zustande zu benutzen, wo es, wegen seiner heroischen

[1]) Dieselbe scheint keine chemische Verbindung zu sein, sondern auf einer physikalischen Erscheinung zu beruhen, vgl. Personne, Compt. rend. **74**, 617; E. Duclaux, daselbst 533.

[2]) Goppelsröder, Pogg. Ann. **119**, 57. — [3]) Wien. akad. Anz. 1867. 131.

Wirkung, mit grösster Vorsicht in sehr kleinen Dosen gegeben werden muss; man kann Jodkalium nehmen. Es übt eine specifische Wirkung aus, führt nämlich die Resorption der Drüsenanschwellungen herbei [1]).

Das Atomgewicht des Jods ist von Marignac und von Stas auf dieselbe Weise ermittelt worden, wie das des Broms, nämlich aus der Zusammensetzung des Jodsilbers, dem man die Formel: Ag J mit Recht geben darf. Danach ist also das Atomgewicht des Jods die Gewichtsmenge Jod, welche mit einem Atom Silber sich verbindet, und man erkennt, dass sein Atomgewicht abhängig ist von dem Atomgewicht des Silbers. Marignac fand durch drei Synthesen des Jodsilbers die Zahl 126·84, Stas durch sechs Synthesen derselben Verbindung 126·85 bis 126·864, im Mittel 126·855. Als wahrscheinlichste Zahl betrachtet Stas das aus seinen und Marignac's Analysen abgeleitete Mittel 126·848. Diese Zahlen beziehen sich auf Ag = 107·93 resp. O = 16. Setzt man H = 1 und O = 15·96, so ergibt sich das Atomgewicht zu 126·53. Meistens nimmt man hierfür die runde Zahl 127, die aber jedenfalls zu gross ist.

Der chemische Werth des Jods wird wie der des Chlors und Broms von vielen Chemikern zu 1, von anderen zu 1, 3, 5 und 7 angenommen (vergl. S. 266).

Zur Erkennung und Bestimmung des Jods. — Es gibt wenige Körper, für welche wir so charakteristische und empfindliche Erkennungsmittel besitzen, wie für freies Jod, und da man aus den Jodmetallen und der Jodwasserstoffsäure das Jod mit grosser Leichtigkeit frei machen kann, und eben so leicht das Jod anderer Jodverbindungen in diese Verbindungen zu verwandeln im Stande ist, so dienen die Erkennungsmittel für freies Jod auch als Erkennungsmittel für Jod in Verbindungen.

Die kleinsten Mengen freies Jod färben verdünnten Stärkekleister blau, und umgekehrt werden Flüssigkeiten, worin sich freies Jod befindet, durch Stärkekleister blau gefärbt [2]). Schüttelt man eine Flüssigkeit, die freies Jod enthält, mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff, so lagert sich dieser, mehr oder weniger violett oder bei wenig Jod roth gefärbt, unter der Flüssigkeit ab.

Zum Freimachen des Jods ist die von Otto empfohlene rothe rauchende Salpetersäure sehr zweckmässig, die durch ihren Gehalt an Untersalpetersäure wirkt, und besonders die salpetrige Schwefelsäure, die Lösung der Krystalle der Bleikammern in Schwefelsäure [3]). Man vermischt die zu prüfende Lösung mit einigen Tropfen der Stärkeflüssigkeit und fügt dann

[1]) Bei Genuss von Jodkalium geht dasselbe rasch in die Circulation über und wird zum Theil durch den Harn und Schweiss wieder ausgeschieden. Es findet sich auch in dem Eiweiss von Hühnern oder in der Milch von Ziegen, wenn diese Thiere Jodkalium erhalten hatten (Nadler, Jahresber. f. 1862, 64).

[2]) Zur Darstellung einer haltbaren (nicht schimmelnden) Stärkelösung gibt es viele Vorschriften. Zweckmässig kocht man 5 g Arrowroot, 500 cbcm Wasser und 20 g Chlorzink eine halbe Stunde lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers und fügt nach dem Erkalten 1 l Wasser hinzu. Auch ein Zusatz von Kochsalz oder einer alkoholischen Lösung von Salicylsäure macht die Stärkelösung haltbar.

[3]) Man erhält die Lösung entweder durch Einleiten von salpetrigen Dämpfen in concentrirte Schwefelsäure, oder durch Einleiten von Stickstoffoxydgas in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und stark rother rauchender Salpetersäure.

vorsichtig, mittelst eines Glasstabes, von der salpetrigen Schwefelsäure hinzu, wo dann, wenn Jod in auf diese Weise erkennbarer Menge vorhanden ist, die blaue Färbung eintritt. Die Reaction ist, nach Fresenius, um so empfindlicher, je kälter die zu prüfende Flüssigkeit ist. Will man mit Schwefelkohlenstoff prüfen, so gibt man die Flüssigkeit in eine Glasröhre, fügt eine Spur der salpetrigen Schwefelsäure hinzu, schüttelt um, setzt ein paar Tropfen Schwefelkohlenstoff zu und schüttelt tüchtig. Ist Jod in nachweisbarer Menge vorhanden, so ist der sich ablagernde Tropfen Schwefelkohlenstoff violett oder röthlich gefärbt. Schwache Färbung lässt sich sowohl bei der Stärkereaction als auch bei der Schwefelkohlenstoffreaction dadurch erkennen, dass man hinter die Flüssigkeit vollkommen weisses Papier hält. Unerlässlich ist es für beide Reactionen, dass die Flüssigkeit nach Zusatz der salpetrigen Schwefelsäure schwach sauer werde, oder man muss vor dem Zugeben der salpetrigen Schwefelsäure etwa vorhandene alkalische Reaction durch Schwefelsäure beseitigen.

Anstatt der salpetrigen Schwefelsäure sind auch salpetrigsaures Kalium oder salpetrigsaures Blei (Béchamp) in Vorschlag gebracht worden, um das Jod frei zu machen; die Flüssigkeit muss dann vorher angesäuert werden. — Liebig hat jodsaures Kalium empfohlen, ebenfalls für angesäuerte Lösungen. Die Säure macht dann aus dem jodsauren Kalium Jodsäure frei, aus vorhandenen Jodiden Jodwasserstoffsäure, und beide Säuren zersetzen sich unter Freiwerden von Jod:

$$HJO_3 + 5HJ = 3J_2 + 3H_2O.$$

Es wird also bei Anwendung des jodsauren Kaliums die Menge des reagirenden Jods vergrössert. Jedenfalls muss man sich überzeugen, dass dem jodsauren Kalium nicht Jodkalium anhängt, dass es also, für sich allein auf angegebene Weise geprüft, nicht Jodreaction gibt; eben so muss man sicher sein, dass nicht Substanzen vorhanden sind, welche jodsaures Kalium in Jodkalium verwandeln. Nach Knop soll bromsaures Kalium noch geeigneter sein als jodsaures Kalium. — Auch Eisenchloridlösung ist, namentlich von Hempel, vorgeschlagen worden; dieselbe scheidet unter Reduction des Chlorids zu Chlorür Jod ab:

$$Fe_2Cl_6 + 2KJ = 2FeCl_2 + 2KCl + J_2.$$

Ebenso kann Chlorwasser bei der Prüfung auf Jod zum Freimachen desselben angewandt werden. Dasselbe hat den anderen oben angeführten Mitteln gegenüber den Nachtheil, dass der geringste Ueberschuss davon die Reaction vernichtet, in Folge der Bildung von Chlorjod oder von Jodsäure. Ausserdem wird durch Chlor aus etwa vorhandenen Bromiden (Brommetallen und Bromwasserstoffsäure) auch Brom frei gemacht, allerdings nicht eher, bis alles Jod abgeschieden (vergl. S. 400). Es ist beim Brom gesagt worden, dass man in einer Lösung, worin Bromide und Jodide gleichzeitig vorkommen, die letzteren durch salpetrige Schwefelsäure zersetzen könne und das freie Jod durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff zu entfernen vermöchte, und dass man dann durch Chlorwasser das Brom in Freiheit zu setzen habe, um durch Schütteln mit Aether oder Schwefelkohlenstoff nun die Bromreaction zu erhalten. Auch wie man bei Anwendung von Chlorwasser Brom und Jod neben einander nachzuweisen vermag, ist dort angegeben.

Es gibt auch sehr charakteristische und empfindliche Fällungsmittel für das Jod der löslichen Jodide (Jodmetalle und Jodwasserstoffsäure), nämlich die Metallsalze, deren Metalle mit Jod unlösliche Jodide geben. Eine Lösung von salpetersaurem Silber bringt in Lösungen der Jodmetalle einen käsigen, dem Chlorsilber gleichenden, aber hellgelben Niederschlag von Jodsilber hervor, der wie das Chlorsilber unlöslich ist in Salpetersäure, der aber auch von Ammoniakflüssigkeit nicht gelöst wird, sich dadurch vom Chlorsilber unterscheidet und selbst dadurch von diesem zu trennen ist. — Bleisalzlösungen fällen aus den Lösungen gelbes Jodblei, das sich aus der heissen Flüssigkeit in prächtig goldglänzenden dünnen Täfelchen ausscheidet. — Quecksilberchloridlösung bringt darin einen anfangs gelben, bald aber prächtig scharlachroth werdenden Niederschlag von Quecksilberjodid hervor, das sich im Uebermaasse sowohl des Jodids als auch des Chlorids löst. — Eine gemischte Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol und $2^1/_4$ Thln. Eisenvitriol erzeugt einen weissen Niederschlag von Kupferjodür (S. 430). — Palladiumchlorür oder salpetersaures Palladiumoxydul geben, selbst bei sehr bedeutender Verdünnung der Jodidlösung, einen braunschwarzen Niederschlag von Palladiumjodür.

Die quantitative Bestimmung des Jods in Jodiden geschieht gewöhnlich durch Fällen der Lösungen mit salpetersaurem Silber. Man operirt dabei genau so wie bei der Bestimmung des Chlors durch salpetersaures Silber, nur dass man zuerst das Silbersalz und dann die Salpetersäure hinzufügt. Am Filter haftende Jodsilbertheilchen werden nicht reducirt, es kann sich aber bei zu starkem Glühen etwas Jodsilber verflüchtigen. 100 Thle. Jodsilber enthalten 54·04 Thle. Jod. Unlösliche Jodide zersetzt man zuvor durch Behandeln mit Alkalien, Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, je nachdem, um lösliche Jodide daraus zu erhalten. Nach E. Mensel[1]) kann man sich zur Analyse derselben, namentlich von Quecksilberjodid, Jodsilber, Jodblei und Kupferjodür des unterschwefligsauren Natriums bedienen, in welchem die genannten Verbindungen löslich sind. Man bringt die Jodmetalle mit möglichst wenig Wasser und Natriumsalz in Lösung, fällt die Metalle durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle, filtrirt, dampft unter Zusatz von Natronlauge ein und erhitzt den Rückstand bis zur beginnenden Rothgluth, um die polythionsauren Salze zu zerstören. Das Jod kann dann in der Lösung der Schmelze nach einer der unten angegebenen Methoden bestimmt werden. Die Trennung des Jods von Platin ist mit Schwierigkeit verbunden. H. Topsoë[2]) hat dazu eine geeignete Methode angegeben.

Auch durch Palladiumchlorür kann das Jod aus Jodiden gefällt werden; der Niederschlag von Palladiumjodür enthält in 100: 70·5 Jod. Zur Ausführung versetzt man die durch Salzsäure schwach angesäuerte Lösung (welche frei von Weingeist sein muss) mit Palladiumchlorürlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt 24 bis 48 Stunden an einem warmen Orte stehen, filtrirt den braunschwarzen Niederschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit warmem Wasser aus und trocknet im Wasserbade bei 100° bis zum constanten Gewicht. Statt dessen kann man den Niederschlag auch in einem Porzellan- oder Platintiegel im Wasserstoffstrom glühen und aus dem zurückbleibenden metallischen Palladium das Jod

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 9, 208. — [2]) Ebendas. 9, 30.

berechnen. 100 Thle. Palladiumjodür geben 29·5 Thle. Palladium. Diese Methode wird nur bei Trennungen der Jodide von Chloriden und Bromiden angewandt.

Freies Jod, durch Jodkalium in Lösung gebracht, ist sehr genau maassanalytisch zu bestimmen. Von den dazu vorgeschlagenen Methoden ist die von Schwarz[1]) die älteste. Sie beruht darauf, dass sich Jod mit unterschwefligsaurem Natrium zu Jodnatrium und tetrathionsaurem Natrium umsetzt, und daher eine mit Stärkekleister versetzte Jodlösung erst entfärbt wird, wenn so viel einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium zugesetzt worden, bis jede Spur Jod weggenommen ist. Diese Methode geht von einer Lösung aus, die genau $^2/_{10}$ Aeq. reines krystallisirtes unterschwefligsaures Natrium = 24·808 g gelöst enthält. Da es, wenigstens früher, nicht leicht war, dieses Salz in ganz reinem und trocknem Zustande zu erhalten, so wurde später von Bunsen[2]) als Grundlage eine Lösung einer bestimmten Menge Jod in Jodkalium angewandt und hierauf eine sehr verdünnte Lösung von schwefliger Säure eingestellt. Schon oben ist angegeben worden, dass schweflige Säure und Jod sich zu Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure umsetzen. Es geschieht dies aber nur, wenn die Lösung nicht mehr als 0·04 bis 0·05 Gewichtsprocent Schwefligsäureanhydrid enthält, bei concentrirteren Lösungen würde umgekehrt Schwefelsäure durch Jodwasserstoffsäure zum Theil reducirt werden:

$$H_2SO_4 + 2HJ = H_2SO_3 + H_2O + J_2.$$

Später ist diese Methode mit der vorhergehenden combinirt worden, d. h. man geht von einer Jodlösung von bestimmtem Gehalt aus und stellt hierauf eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium ein. E. Fleischer[3]) ist in neuester Zeit wieder auf die Methode von Schwarz zurückgekommen, da, wie er gefunden, das jetzt in grossen Massen für photographische und andere Zwecke dargestellte unterschwefligsaure Natrium so rein ist, dass es sich zur Titerstellung sehr gut eignet.

Nach der Methode von Bunsen stellt man sich zunächst eine Jodlösung dar, indem man 5 g chemisch reines Jod in der erforderlichen Menge Jodkaliumlösung löst und auf 1 l verdünnt. 1 cbcm dieser Lösung enthält 0·005 g freies Jod. Diese Lösung wird auf eine solche von schwefliger Säure eingestellt, die auf 10 l 70 bis 80 cbcm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten wässerigen schwefligen Säure enthält. Man bringt dazu 100 cbcm der letzteren Flüssigkeit in ein Becherglas, setzt 3 bis 4 cbcm Stärkelösung (1 : 100) hinzu und dann so viel der Jodlösung, bis eben Bläuung eintritt. Der Versuch wird noch einmal wiederholt, indem man jetzt beinahe die ganze Menge der nach dem ersten Versuch erforderlichen Jodlösung zusetzt und dann tropfenweise austitrirt. Die erhaltene Zahl ist der Titer der schwefligen Säure. Er sei beispielsweise 25·5 cbcm. Es sind dann 100 cbcm der schwefligen Säure äquivalent 25·5 cbcm Jodlösung = 0·005 × 25·5 = 0·1275 g Jod.

Zur Ausführung der Bestimmung setzt man zu der zu untersuchenden Jodlösung so lange von der titrirten schwefligen Säure, bis nach gutem

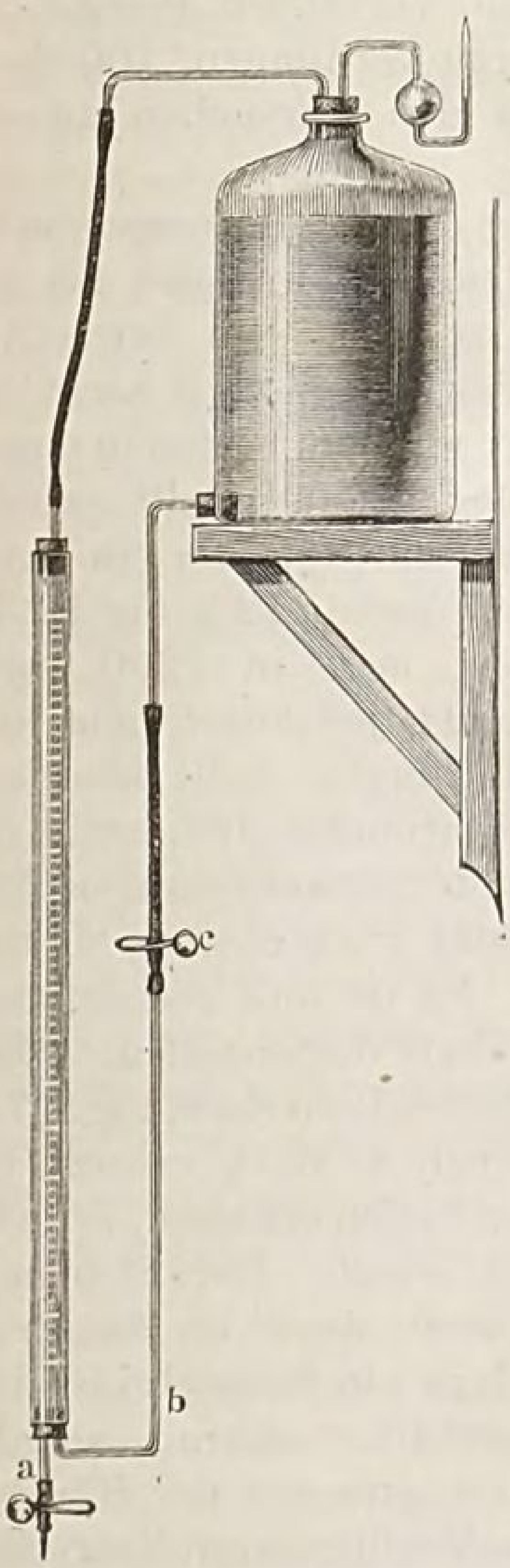
[1]) Anleitung zu Maassanalysen, Nachträge, 1853, 22. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 86, 265. Die Messung mit Jod überhaupt war schon früher von Dupasquier angewandt worden, Bunsen gab ihr aber erst die jetzige grosse Ausdehnung. — [3]) Die Titrirmethode als selbständige Analyse, Leipzig 1876, 97.

Umschütteln völlige Entfärbung eingetreten ist, fügt darauf Stärkekleister hinzu und nun so viel Jodlösung, bis eben Bläuung eingetreten. Es seien 650 cbcm schweflige Säure und 20 cbcm Jodlösung gebraucht worden. 100 cbcm schweflige Säure entsprechen, wie wir sahen, 25·5 cbcm Jodlösung, also entsprechen 650 cbcm:

$$\frac{25{\cdot}5 \times 650}{100} = 165{\cdot}75 \text{ cbcm.}$$

Davon gehen die zum Rücktitriren gebrauchten 20 cbcm ab, bleiben 145·75 cbcm. Diese entsprechen aber 145·75 × 0·005 Jod = 0·72875 g, diese waren also in der zu untersuchenden Flüssigkeit enthalten. Zur Aufbewahrung der schwefligen Säure und um dieselbe leicht abmessen zu können, bedient man sich des Apparates, Fig. 175. Die grosse Flasche enthält die schweflige Säure, die zweckmässig mit einer Schicht Petroleum bedeckt ist und durch ein Kautschukrohr in eine Bürette fliesst, welche 200 cbcm fasst und von 10 zu 10 cbcm getheilt ist. Nach Mohr ist es zweckmässig, statt reiner schwefliger Säure eine Lösung derselben in kohlensaurem Ammonium anzuwenden.

Fig. 175.



Dieses Verfahren hat die Unbequemlichkeit, dass man, wegen der Nothwendigkeit, so sehr verdünnte schweflige Säure anzuwenden, stets mit grossen Flüssigkeitsmengen operiren muss und dass der Gehalt der schwefligen Säure sich sehr leicht ändert. Es wird daher jetzt meist das oben erwähnte von Fresenius combinirte Methode genannte Verfahren angewandt. Die Ausführung derselben ist folgende:

Wie wir oben gesehen, wirken Jod und unterschwefligsaures Natrium nach der Gleichung:

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,JNa$$

auf einander ein, 2 Aeq. des Unterschwefligsäuresalzes verwandeln also 1 Aeq. Jod in Jodnatrium. Das krystallisirte unterschwefligsaure Natrium ist $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$, sein Moleculargewicht also 248, sein Aequivalent 124[1]). 248 Gewichtstheile desselben führen also 127 Gewichtstheile Jod in Jodnatrium über. Zur Darstellung von $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung hat man also 12·7 g desselben abzuwiegen. Das völlig reine umsublimirte und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Jod wird auf einem Uhrglase möglichst rasch gewogen, dann in Wasser mit Hülfe von 18 g Jodkalium, das völlig jodsäurefrei sein muss[2]), gelöst und die Lösung zum Liter ver-

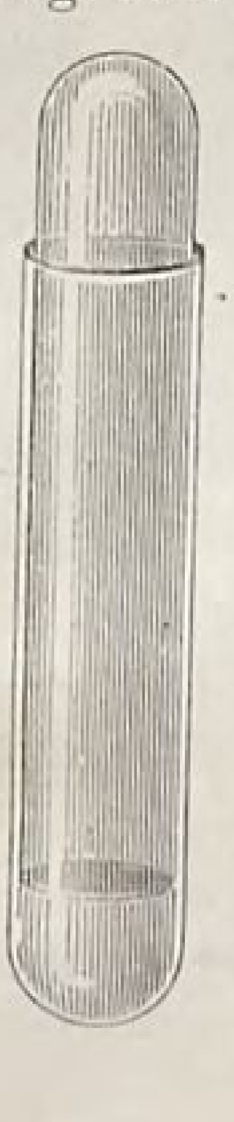
[1]) Vergl. S. 337, Anmerk. 3.

[2]) Man erkennt dies daran, dass eine verdünnte Lösung desselben, nachdem sie mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, auf Zusatz von Stärkekleister nicht gebläuet wird.

dünnt. Andererseits bereitet man sich eine $^2/_{10}$-Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, indem man 24·8 g des reinen gut krystallisirten Salzes in Wasser löst, zur besseren Haltbarkeit 2 g kohlensaures Ammonium hinzusetzt und auf 1 l verdünnt. Diese Lösung wird nun auf die Jodlösung, die als Urflüssigkeit dient, eingestellt. Man bringt dazu 10 cbcm der Salzlösung in ein Becherglas, setzt ein wenig Stärkelösung und dann so lange $^1/_{10}$-Jodlösung hinzu, bis eben eine bleibende Bläuung eingetreten ist. War das angewandte unterschwefligsaure Natrium vollkommen rein, so müssen hierzu gerade 10 cbcm Jodlösung verbraucht werden. Ist dies nicht der Fall, so muss man zu der Lösung des unterschwefligsauren Salzes Wasser oder concentrirte Salzlösung hinzufügen, bis das Resultat das angegebene ist. Jedes Cubikcentimeter der Lösung des unterschwefligsauren Natriums, welches zu einer Jodverbindung verbraucht wird, zeigt 0·0127 g Jod an. Es steht nichts entgegen beide Lösungen, denn auch die Jodlösung dient häufig bei maassanalytischen Versuchen (vergleiche bei Schwefel und bei schwefliger Säure), zehnfach zu verdünnen, 100 cbcm derselben zu 1 l, um grössere Genauigkeit bei den Versuchen zu erreichen.

Wie man sieht, kommt bei der Darstellung dieser Lösungen alles darauf an, dass die Jodlösung genau war. Da das Jod nun auch bei gewöhnlicher Temperatur stets etwas flüchtig ist, so lässt sich durch Abwägen auf einem Uhrglase ein sehr hoher Grad von Genauigkeit nicht erreichen. Kommt es auf einen solchen an, so wiegt man am besten in einem geschlossenen Gefäss eine beliebige Menge von Jod ab und stellt auf die Lösung desselben eine solche von unterschwefligsaurem Natrium ein. Am besten verfährt man nach Fresenius in folgender Weise: 12·2 bis 12·3 g reines trocknes unterschwefligsaures Natrium löst man in 1200 cbcm Wasser und 6·2 bis 6·3 g Jod mit Hülfe von etwa 9 g jodsäurefreiem Jodkalium in derselben Menge (*A*). Diese beiden Lösungen stellt man auf einander ein, d. h. man ermittelt, wie viel Cubikcentimeter Jodlösung erforderlich sind, um 20 cbcm der Lösung des unterschwefligsauren Natriums, welche mit 3 bis 4 cbcm Stärkelösung versetzt sind, eben zu bläuen. Es seien 20·2 cbcm Jodlösung dazu erforderlich. Es ist nun nöthig, eine kleine Menge Jodlösung von genau bekanntem Gehalt darzustellen. Man bringt dazu in das Innere der beiden genau gewogenen Röhrchen, Fig. 176, etwa 0·2 g reines umsublimirtes Jod (vergl. S. 433), erhitzt im Sandbade bis zum Schmelzen desselben, lässt offen erkalten, schiebt dann das äussere Röhrchen darüber und wiegt. Darauf bringt man das innere Röhrchen (oder beide, wenn auch im äusseren Röhrchen etwas Jod sich befinden sollte) in ein Stöpselglas, das etwa 10 cbcm Jodkaliumlösung (1 : 10) enthält, verdünnt, sobald alles Jod gelöst ist, mit Wasser und lässt nun aus der Bürette so lange von der obigen Lösung des unterschwefligsauren Natriums zufliessen, bis die Flüssigkeit eben entfärbt ist. Dann setzt man 3 bis 4 cbcm Stärkelösung hinzu und nun so lange Jodlösung, bis eben Bläuung eingetreten ist. Aus den so erhaltenen Daten lässt sich der Gehalt der Lösung des unterschwefligsauren Natriums resp. der Jodlösung nun sehr leicht berechnen. Wir wollen annehmen, die Menge des abgewogenen Jods sei 0·15 g, die der angewandten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium 29·5 cbcm

Fig. 176.



und die der Jodlösung 0·3 cbcm. Da 20 cbcm unterschwefligsaures Natrium 20·2 Jodlösung entsprechen, so entsprechen 29·5 der ersteren 29·8 der letzteren. Die abgewogene Jodmenge von 0·15 g entspricht daher 29·8 cbcm weniger den 0·3 cbcm, die zur Rücktitration gebraucht worden, also 29·5 cbcm der Jodlösung *A*. 29·5 cbcm enthalten mithin 0·15 g Jod oder 1000 cbcm 5·0847 oder 1 cbcm 0·0050847 g. Da diese Zahl etwas unbequem ist, so verdünnt man besser, so dass 1 cbcm der Jodlösung genau 0·005 g enthält. Die Menge von Wasser, welche auf 1 l Lösung zugesetzt werden muss, berechnet sich leicht nach der Gleichung

$$5 : 1000 = 5{\cdot}0847 : x,$$

wobei $x = 1016{\cdot}94$. Es sind also 16·94 g Wasser einem Liter obiger Lösung zuzusetzen.

Wie schon oben angegeben, kann man auch, falls ganz reines unterschwefligsaures Natrium zu Gebote steht, dieses als Grundlage der Titration anwenden und also auf die zu einem Liter verdünnte Lösung von 24·8 g unterschwefligsaurem Natrium eine Jodlösung einstellen.

Zur Ausführung der Titration lässt man zu dem in Jodkalium gelösten Jod, das, falls es im festen Zustande vorliegt, in dem Röhrchen, Fig. 175, abgewogen wird, von der Lösung des unterschwefligsauren Natriums bis eben zur Entfärbung hinzufliessen, fügt 3 bis 4 cbcm Stärkelösung hinzu und dann so viel Jodlösung, bis eben Bläuung eintritt. Die hierzu verbrauchte Anzahl von Cubikcentimetern wird von der verbrauchten Menge der Lösung des unterschwefligsauren Natriums abgezogen, und die Differenz mit derjenigen Zahl multiplicirt, welche angibt, wie viel Gramme Jod 1 cbcm der Jodlösung enthält. Ist z. B. Zehntel-Jodlösung angewandt und sind 24 cbcm unterschwefligsaures Natrium und 0·4 cbcm Jodlösung verbraucht, so würde die untersuchte Jodlösung

$$(24 - 0{\cdot}4) . 0{\cdot}0127 = 23{\cdot}6 . 0{\cdot}0127 = 0{\cdot}29972 \text{ g Jod}$$

enthalten. Enthielt die zur Titration angewandte Jodlösung im Cubikcentimeter 0·005 g Jod, so war die Jodmenge $23{\cdot}6 . 0{\cdot}005 = 0{\cdot}1180$ g.

Die Jodlösung sowohl wie die des unterschwefligsauren Natriums sind an einem kühlen dunklen Ort aufzubewahren und falls sie lange gestanden haben, auf ihre gegenseitige Beziehung zu prüfen.

Statt mit unterschwefligsaurem Natrium lässt sich das Jod auch mit arseniger Säure resp. arsenigsaurem Natrium titriren. Bringt man beide Substanzen in wässeriger Lösung zusammen, so setzen sie sich zu Jodwasserstoffsäure und Arsensäure um:

$$As_2O_3 + 2J_2 + 2H_2O = As_2O_5 + 4HJ.$$

198 g wasserfreie arsenige Säure führen also 4 Aeq. Jod = 4 × 127 g in Jodwasserstoffsäure über, zu 1 Aeq. Jod sind also 49·5 g (1/2 Aeq. Natron gegenüber) arsenige Säure nöthig. Man wendet am besten den zehnten Theil dieser Menge zur Darstellung der Maassflüssigkeit an. 4·95 g reine, völlig flüchtige arsenige Säure werden mit Hülfe von 30 g reinem (von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Salze völlig freiem) kohlensauren Natrium in Wasser gelöst und die Lösung auf ein Liter verdünnt. 1 cbcm dieser Lösung entspricht 0·0127 g Jod. Andererseits löst man etwa 1·5 g Jod mit Hülfe von 3 bis 4 g Jodkalium in Wasser, verdünnt auf ein Liter und stellt diese Lösung so auf die des arsenigsauren Natriums ein, dass 10 cbcm derselben 1 cbcm der letzteren entsprechen.

Dazu bringt man 10 cbcm der Lösung des arsenigsauren Natriums in ein Becherglas, setzt 3 bis 4 cbcm Stärkelösung hinzu und lässt aus der Bürette von der Jodlösung bis eben zur Bläuung hinzufliessen. Hat man dazu weniger als 50 cbcm verbraucht, so verdünnt man die Jodlösung entsprechend. Waren also z. B. 48 cbcm nöthig gewesen, so wären auf je 48 cbcm noch 2 cbcm Wasser hinzuzufügen. — Zur Ausführung der Titration setzt man zu der zu untersuchenden Jodlösung so viel der Arsenlösung, bis sie eben entfärbt, fügt Stärkekleister hinzu und nun von der Hundertstel-Jodlösung bis zur Bläuung. Der zehnte Theil der zuletzt verbrauchten Jodlösung wird von der verbrauchten Arsenlösung abgezogen und mit 0·0127 multiplicirt.

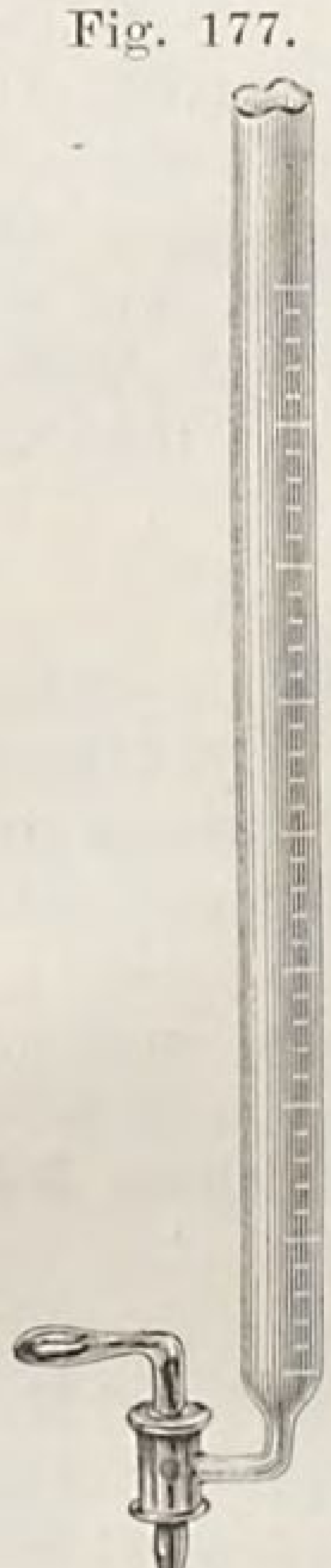
Böhlig digerirt Jodverbindungen mit feuchtem Silberoxyd und bestimmt dann das freigewordene Alkali

$$2\,JK + Ag_2O + H_2O = 2\,AgJ + 2\,KOH$$

mit Normalsäure [1]).

Was die für die Jodlösung anzuwendende Bürette betrifft, so gibt Fresenius an, dass eine Quetschhahnbürette anwendbar sei, während Andere meinen, dass die Lösung auf Kautschuk wirke. Ausser den S. 200, Fig. 121 und S. 224, Fig. 126 abgebildeten Büretten sind dazu die Büretten Fig. 177 und Fig. 178 sehr geeignet. Das Ausfliessen oder Auströpfeln aus letzterer Bürette wird durch Druck auf die Kautschukkugel bewerkstelligt, wobei man die kleine Oeffnung der Kugel, durch welche die Luft eindringt, mit dem Finger zuhält. Die Bürette Fig. 177 ist eine gewöhnliche Bürette, bei welcher der Quetschhahn durch einen Glashahn ersetzt ist.

Fig. 177.



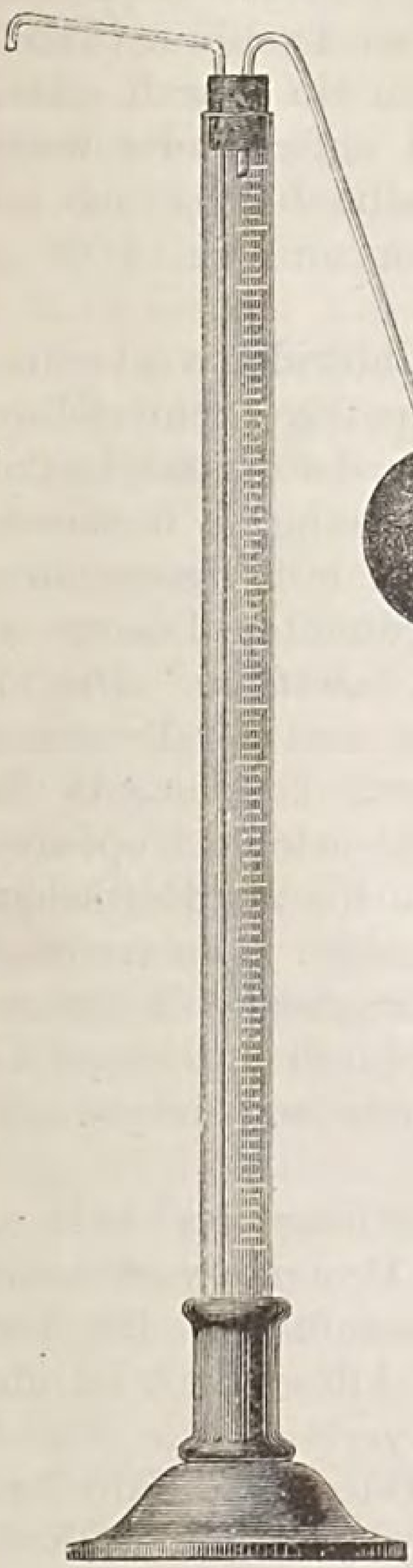
Die volumetrische Bestimmung des Jods ist für die Maassanalyse von höchster Bedeutung, denn, abgesehen davon, dass man durch dieselbe auch das Jod der Jodide bestimmen kann, wenn diese beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Braunstein, oder beim Erhitzen mit Eisenchloridlösung, das Jod ausgeben, welches man dann in einer Lösung von Jodkalium condensirt, dient dieselbe zur Bestimmung der schwefligen Säure, arsenigen Säure, antimonigen Säure, des Schwefelwasserstoffs, des Chlors, der unterchlorigen Säure, des Broms und der Sauerstoffverbindungen, welche beim Erhitzen mit Salzsäure Chlor liefern. Mischt man z. B. Chlorwasser mit Jodkaliumlösung, so wird aus dem Jodkalium durch das Chlor eine äquivalente Menge von Jod frei, die durch Titriren bestimmt wird (vgl. S. 301 und bei Chlorkalk).

Die Jodide und die freie Jodwasserstoffsäure lassen sich, wenn sie frei von Chlor und Brom vorkommen, vermittelst Silberlösung titriren, in derselben Weise, wie dies bei Chlor angegeben worden ist. Da in den jodhaltigen Wässern und Flüssigkeiten (z. B. Auszügen aus Aschen) die Jodide stets von einer sehr überwiegenden Menge von Chloriden und häufig auch von Bromiden begleitet sind, so kommt die Schei-

[1]) Vergl. S. 305.

dung des Jods von Chlor und Brom oft vor. Zur Scheidung des Jods von Chlor reicht es oft, namentlich für technische Zwecke, aus, beide Halogene gemeinschaftlich durch salpetersaures Silber zu fällen und den Niederschlag von Chlorsilber und Jodsilber mit Ammoniakflüssigkeit zu digeriren, worin sich das Chlorsilber löst, das Jodsilber nicht. Aus der verdünnten ammoniakalischen Lösung fällt das Chlorsilber beim Ansäuern derselben mit Salpetersäure nieder. Durch unvollständige Fällung mittelst der Silbersalzlösung lässt sich die Menge des Jodsilbers im Niederschlage relativ erhöhen (S. 404), oder man verdampft die zu prüfende Lösung, unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natrium, und behandelt den Salzrückstand mit Alkohol, welcher einen grossen Theil der Chloride zurücklässt. H. Rose macht die durch die Silberlösung zu fällende Flüssigkeit ammoniakalisch und fällt aus ihr Jodsilber durch salpetersaures Silber; Fuchs durch eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber. Für die quantitative Bestimmung kann man aus einem Theil der Flüssigkeit Jod und Chlor gemeinschaftlich durch Silberlösung fällen, in einem anderen, grösseren Theile die daraus zu erhaltende Menge Jodsilber bestimmen und dessen Gewicht, auf die Menge des ersteren Theils der Flüssigkeit berechnet, von dem Gewichte des aus Chlorsilber und Jodsilber bestehenden Niederschlages abziehen. Das Jodsilber ist etwas löslich, es wird daher der gefundenen Menge desselben $^1/_{2493}$ des angewandten wässerigen Ammoniaks von 0·89 specif. Gewicht hinzugefügt.

Fig. 178.



Hat man aus einer Flüssigkeit Chlorsilber und Jodsilber gemeinschaftlich gefällt, so kann man auch durch Erhitzen des Niederschlags in Chlorgas, wodurch er zu Chlorsilber wird, die Menge des Jods erfahren. Die Differenz im Gewichte multiplicirt mit 1·388 gibt die Menge des Jods, multiplicirt mit 2·567 die Menge des Jodsilbers in dem Niederschlage (siehe Brom, S. 401). Es ist auch hier erforderlich, dass die Menge des Jodsilbers relativ nicht zu gering sei. Otto räth an, das bei dem vorigen Verfahren der Scheidung von Ammoniakflüssigkeit ungelöst gelassene Jodsilber auf diese Weise auf seine Reinheit zu prüfen.

Da salpetersaures Palladiumoxydul oder Palladiumchlorür das Jod aus Jodiden sehr vollständig fällt, ohne auf das Chlor der Chloride zu wirken, so empfiehlt sich dieser Weg der Scheidung besonders. Aus der Menge des Palladiums, das der Niederschlag nach dem Glühen hinterlässt, berechnet man die Menge des Jods. Die Ausführung der Methode ist oben ausführlich beschrieben. Hat man aus einem anderen Theile der Flüssig-

keit Chlorsilber und Jodsilber gemeinschaftlich gefällt, so zieht man von dem Gewichte des Niederschlags das dem gefundenen Jod entsprechende Gewicht Jodsilber ab, um das Gewicht des Chlorsilbers zu erfahren.

H. Hübner[1]) benutzt zur Trennung des Jods von Chlor die fast völlige Unlöslichkeit des Thalliumjodürs in kaltem Wasser und Salpeterlösung. Man bindet zunächst an Alkalimetall und versetzt die neutrale verdünnte kalte Lösung mit neutralem salpetersauren Thallium ($TlNO_3$) unter tropfenweisem Zusatz aus einer Bürette, bis eben ein (durch mässige Verdünnung mit Wasser beseitigter) vorübergehend auftretender weisser Niederschlag von Chlorthallium sich bildet. Das gelbe Jodthallium wird nach zwölfstündigem Stehen abfiltrirt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Wenn sehr kleine Mengen von Jodiden neben Chloriden vorkommen, so dürfte es am gerathensten sein, das Jod durch salpetrige Schwefelsäure frei zu machen, es dann durch wiederholtes Schütteln der Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff in diesen zu lösen und in der Lösung zu bestimmen. Man bringt dazu den jodhaltigen Schwefelkohlenstoff mit Wasser in ein Stöpselglas und titrirt das Jod mit einer sehr verdünnten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium unter sehr tüchtigem Schütteln. Die Färbung des Schwefelkohlenstoffs verschwindet allmälig und der Process ist beendet, sobald Entfärbung eintritt. Oder man setzt zu dem, in dem Stöpselglase mit Wasser überschichteten Schwefelkohlenstoffe, tropfenweis verdünntes Chlorwasser unter tüchtigem Umschütteln bis zur Entfärbung. Alles Jod ist dann in Chlorjod resp. Jodsäure verwandelt. Man trennt die Lösung von dem Schwefelkohlenstoff, fügt eine hinreichende Menge von Jodkalium hinzu und titrirt das ausgeschiedene Jod durch unterschwefligsaures Natrium. Ein Sechstel des so gefundenen Jods war ursprünglich vorhanden (Fresenius)[2]).

Ueber die Scheidung und quantitative Bestimmung des Jods von Brom, wenn beide gemeinschaftlich als Jodide und Bromide vorkommen, ist dem im Vorstehenden Gesagten nur wenig hinzuzufügen. Die Trennung des Bromsilbers von Jodsilber durch Ammoniakflüssigkeit ist nicht möglich. Man fällt das Jod als Palladiumjodür und verfährt wie oben bei der Scheidung des Jods vom Chlor gesagt wurde. Oder man fällt Brom und Jod gemeinschaftlich durch Silberlösung und verwandelt den Niederschlag durch Erhitzen in Bromdampf in Bromsilber. Die Differenz multiplicirt mit 2·707 gibt die Menge des Jods, multiplicirt mit 1·707 die Menge des Broms. Oder man beseitigt das Jod durch salpetrige Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff und fällt das Brom aus der über dem Schwefelkohlenstoffe stehenden Flüssigkeit durch Silberlösung. Das Jod kann dann im Schwefelkohlenstoff bestimmt werden, oder man fällt aus einer besonderen Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeit Jodsilber und Bromsilber gemeinschaftlich und zieht das Gewicht des Bromsilbers davon ab.

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1872, 397.

[2]) Bezüglich einer colorimetrischen Methode zur Bestimmung des Jods siehe Struve, J. pr. Chem. **105**, 424. Ueber die Bestimmung des Jods im Harn vergl. A. Hilger, Zeitschr. analyt. Chem. 1873, 342; Ann. Chem. Pharm. **171**, 212.

Das Verfahren, wenn Salze aller drei Halogene vorkommen, folgt nun ebenfalls aus dem Vorhergehenden. Man fällt das Jod durch salpetersaures Palladium, entfernt aus dem Filtrate das Palladium durch Schwefelwasserstoff, und fällt, nachdem der Schwefelwasserstoff zersetzt worden, gemeinschaftlich Bromsilber und Chlorsilber. In diesem Niederschlage wird die Menge des Broms, wie oben angegeben, gefunden. Man kann auch die fractionirte Fällung anwenden, um bromreicheren Niederschlag zu erhalten. In diesem Falle werden aus einem besonderen Theile der Salzlösung Bromsilber, Jodsilber und Chlorsilber gemeinschaftlich gefällt und das Gewicht des Jodsilbers und Bromsilbers wird in Abzug gebracht. Oder man nimmt das Jod durch Schwefelkohlenstoff weg, nachdem es frei gemacht, und fällt aus der Flüssigkeit Brom und Chlor wie oben.

Es ist schon S. 403 gesagt worden, dass frisch gefälltes Chlorsilber durch Bromkaliumlösung in Bromsilber verwandelt werde, eben so wird frisch gefälltes Bromsilber durch Jodkaliumlösung in Jodsilber verwandelt. Auf dieses Verhalten gründet Field[1]) ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der drei Halogene. Man bringt drei gleiche Mengen der zu untersuchenden Lösung in Stöpselflaschen und fällt die Halogene vollständig durch Silberlösung. Nachdem die Flüssigkeiten durch starkes Schütteln klar geworden sind, wäscht man die Niederschläge mit heissem Wasser aus. Der eine Niederschlag wird getrocknet und gewogen, sein Gewicht ist die Summe des Chlorsilbers, Bromsilbers und Jodsilbers. Der zweite Niederschlag wird mit Bromkaliumlösung, der dritte mit Jodkaliumlösung zehn Stunden lang digerirt, wobei zu beachten, dass die Lösungen verdünnt und nicht in zu grossem Ueberschusse angewandt werden und dass die Digestion kalt stattfinde. Der zweite Niederschlag, ausgewaschen und gewogen, ist ein Gemenge von Bromsilber und Jodsilber, der dritte Niederschlag ist Jodsilber.

Aus dem Gewichtsunterschiede zwischen dem ersten und zweiten Niederschlage, er mag d heissen, berechnet sich nun die Menge des Chlorsilbers (x) in dem ersten Niederschlage nach der Formel:

$$(\mathrm{Br} - \mathrm{Cl}) : \mathrm{AgCl} = d : x;\ \text{also } 44{\cdot}5 : 143{\cdot}5 = d : x.$$

Aus dem Gewichtsunterschiede zwischen dem zweiten und dritten Niederschlage, er mag d' heissen, berechnet sich die Menge des Bromsilbers (y) in dem Niederschlage nach der Formel:

$$(\mathrm{J} - \mathrm{Br}) : \mathrm{AgBr} = d' : y;\ \text{also } 47 : 188 = d' : y.$$

Zieht man nun das Gewicht des Bromsilbers von dem Gewichte des zweiten Niederschlags ab, so erhält man als Rest den Gehalt an Jodsilber im ersten Niederschlage, und zieht man die Summe des so im ersten Niederschlage gefundenen Chlorsilbers und Jodsilbers von dem Gewichte dieses Niederschlags ab, so erfährt man die Menge des Bromsilbers in demselben. Bei einem Versuche wog der erste Niederschlag: 27·19 g, der zweite: 30·87 g, der dritte: 36·83 g. Die Differenz d war also: 3·68, die Differenz d' 5·96. Die Rechnung also:

$$44{\cdot}5 : 143{\cdot}5 = 3{\cdot}68 : x;\ x = 11{\cdot}86\ \text{g Chlorsilber};$$
$$47 : 188 = 5{\cdot}96 : y;\ y = 23{\cdot}84\ \text{g Bromsilber}.$$

[1]) J. pr. Chem. 73, 404.

Die 23·84 g (Bromsilber) von 30·87 g (dem zweiten Niederschlage) abgezogen ergeben: 7·03 g für Jodsilber. 11·86 g (Chlorsilber) + 7·03 g (Jodsilber), also 18·89 g, abgezogen von 27·19 g (erster Niederschlag) lassen 8·3 g für Bromsilber.

H. Hager[1]) empfiehlt Chlor-, Brom- und Jodsilber mittelst einer siedenden Lösung von Ammoniumsesquicarbonat zu trennen, in welcher sich frisch gefälltes Chlorsilber leicht, Bromsilber nur spurenweise und Jodsilber gar nicht löst. Brom und Jodsilber sollen dann durch Ammoniak getrennt werden.

Mohr fällt das Jod durch eine Lösung von Kupferchlorür in Salmiak als Kupferjodür. Kupferbromür wird, wenn Bromverbindungen vorhanden, nicht mit gefällt, da es in Salmiak löslich ist.

Maassanalytisch kann man Jod neben Brom und Chlor ausser nach der Methode mit salpetriger Schwefelsäure, noch mit Hülfe von übermangansaurem Kalium und indirect mit Eisenchlorid bestimmen. Die erstere von Reinige[2]) angegebene Methode beruht darauf, dass Jodalkalimetalle mit übermangansaurem Kalium sich zu jodsaurem Kalium, Kaliumhydroxyd und Mangansuperoxyd umsetzen, entsprechend der Gleichung:

$$KJ + 2\,KMnO_4 + H_2O = KJO_3 + 2\,KOH + 2\,MnO_2,$$

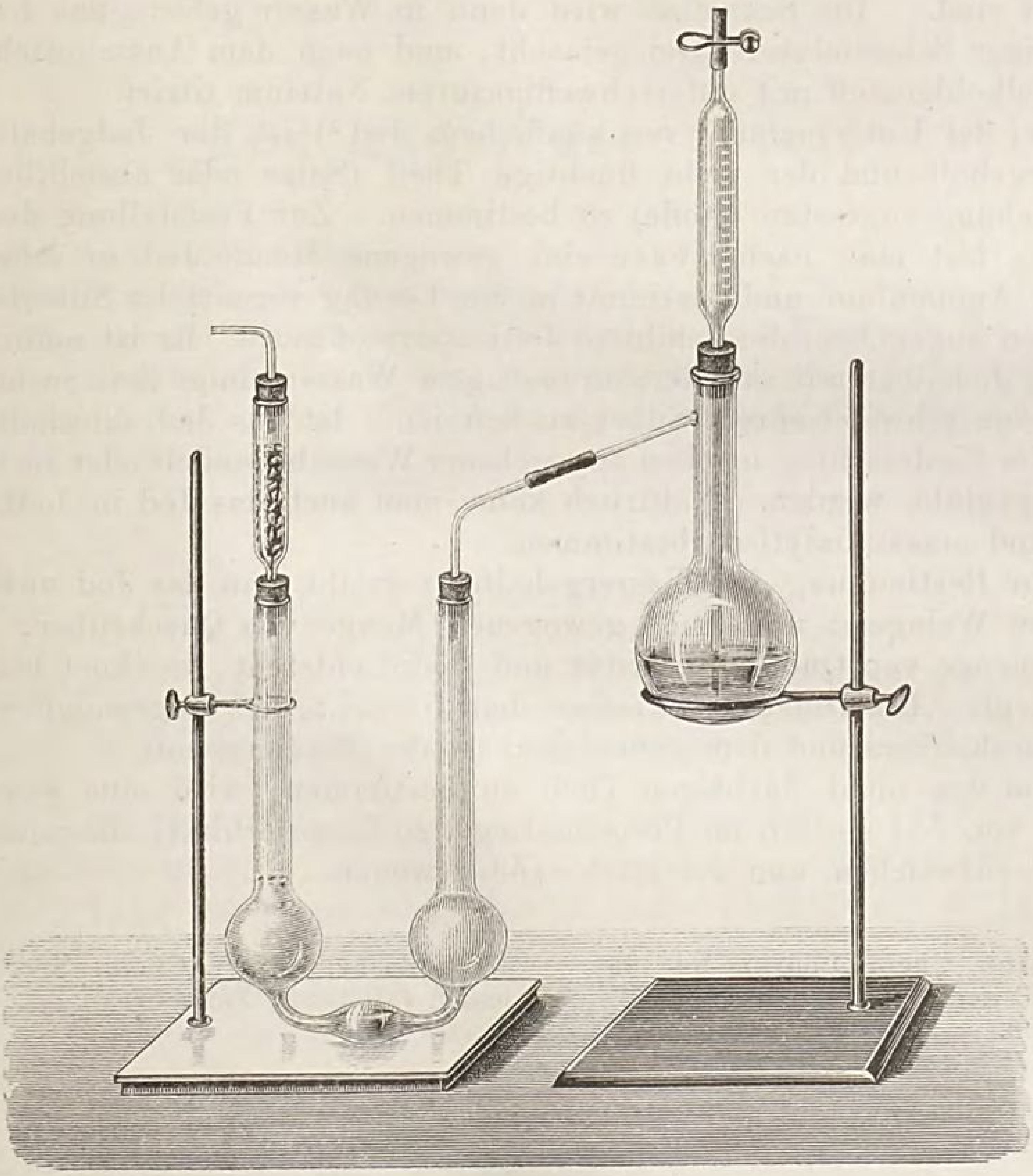
während Chlor- und Brommetalle keine Veränderung erleiden. Man hat zur Ausführung eine Lösung von übermangansaurem Kalium nöthig, die 5 g dieses Salzes im Liter enthält, und eine hierauf gestellte Lösung von unterschwefligsaurem Natrium. 5 g dieses Salzes werden in einem Liter Wasser gelöst, 1 cbcm der Chamäleonlösung in ein Becherglas gebracht, stark mit Wasser, dem etwas kohlensaures Natrium hinzugesetzt, verdünnt und nun untersucht, wie viel Cubikcentimeter der Lösung des unterschwefligsauren Natriums zur Entfärbung der Flüssigkeit nöthig sind, was man bei stark verdünnten Lösungen, ungeachtet des sich ausscheidenden braunen Mangansuperoxydhydrats, gut beobachten kann. Zur Ausführung der Titration wird die das Jodalkalimetall enthaltende Lösung zum Sieden erhitzt, etwas kohlensaures Kalium oder Natrium hinzugefügt und nun so lange Chamäleonlösung, bis die Flüssigkeit eine entschieden rothe Farbe angenommen hat. Dann bringt man das Ganze in einen 500 cbcm fassenden Maasskolben, verdünnt nach dem Erkalten bis zur Marke und titrirt in 100 cbcm den Ueberschuss des angewandten übermangansauren Kaliums vermittelst der Lösung des unterschwefligsauren Natriums zurück. Enthielt die Chamäleonlösung genau 5 g übermangansaures Kalium im Liter, so entspricht jeder Cubikcentimeter derselben genau 2 mg Jod. Sehr zweckmässig kann man auch die Chamäleonlösung auf eine Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt einstellen. Man löst genau 5 g Jodkalium in Wasser, verdünnt auf 1 l und titrirt nun 10 cbcm dieser Lösung, genau wie oben angegeben. Man erfährt dann, wie viel Jod 1 cbcm der Chamäleonlösung entspricht, und kann danach den Jodgehalt jeder beliebigen Jodalkalilösung berechnen.

Die zweite oben angeführte Methode rührt von Duflos her. Wird die Lösung eines Jodids oder der Jodwasserstoffsäure mit Eisenchlorid oder

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. **10**, 341. — [2]) Zeitschr. analyt. Chem. **9**, 39.

noch besser mit einer sauren Lösung von schwefelsaurem Eisen ($Fe_2(SO_4)_3$) erhitzt, so wird wie wir oben sahen, alles Jod frei, indem Eisenoxydulsalz entsteht. Man führt die Zersetzung in einem geeigneten Apparate aus, z. B. in dem Fig. 179 abgebildeten, der von Mohr empfohlen wird. Das Kölbchen enthält die Lösung des Eisenoxydsalzes und die gewogene Menge der Jodverbindung, das U-Rohr eine Jodkaliumlösung und die darauf sitzende Glasröhre Glasperlen, die mit Jodkaliumlösung befeuchtet sind.

Fig. 179.



Man erhitzt anfangs gelinde, dann stärker, nimmt zuletzt den Quetschhahn ab und lässt einen Luftstrom durch die kochende Flüssigkeit hindurchgehen. Sobald keine violetten Dämpfe mehr entweichen, ist die Operation beendigt. In der Jodkaliumlösung wird das gelöste Jod mit unterschwefligsaurem oder arsenigsaurem Natrium titrirt. Die Eisenoxydlösung muss frei von Salpetersäure, überhaupt von Oxyden des Stickstoffs sein, und wird am besten durch Lösen von Eisenoxyd in Salzsäure oder Schwefelsäure erhalten.

Noch andere Methoden sind von Kersting [1]), der eine titrirte Palla-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 87, 25.

diumchlorürlösung anwendet, von A. und F. Dupré[1]) und von H. Struve[2]) angegeben.

In den Anilinfabriken kommt es häufig vor, das Jod in Flüssigkeiten, die als Nebenproduct gewonnen werden, zu bestimmen. Das Jod findet sich in diesen als Jodkalium oder Jodnatrium neben organischen und arsenhaltigen Verbindungen. Man dampft nach Fresenius am besten 10 g solcher Flüssigkeit unter Zusatz von etwa 2 g concentrirter Kalilauge in einer silbernen Schale zur Trockne ein, und erhitzt den Rückstand unter einem gut ziehenden Abzuge so lange, bis alle organischen Substanzen zerstört sind. Die Schmelze wird dann in Wasser gelöst, das Jod mit salpetriger Schwefelsäure frei gemacht, und nach dem Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff mit unterschwefligsaurem Natrium titrirt.

Bei der Untersuchung von käuflichem Jod[3]) ist der Jodgehalt, der Wassergehalt und der nicht flüchtige Theil (Salze oder absichtlich zur Verfälschung zugesetzte Stoffe) zu bestimmen. Zur Feststellung des Jodgehaltes löst man nach Hesse eine gewogene Menge Jod in schwefligsaurem Ammonium und bestimmt in der Lösung vermittelst Silberlösung, wie oben angegeben, die gebildete Jodwasserstoffsäure. Es ist nöthig, das gefällte Jodsilber mit salpetersäurehaltigem Wasser einige Zeit zu kochen, um es von schwefelsaurem Silber zu befreien. Ist das Jod chlorhaltig, so muss der Niederschlag in oben angegebener Weise behandelt oder im Chlorstrom geglüht werden. Natürlich kann man auch das Jod in Jodkalium lösen und maassanalytisch bestimmen.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes verreibt man das Jod unter Zusatz von Weingeist mit einer gewogenen Menge von Quecksilber, wobei ein Gemenge von Quecksilberjodür und -jodid entsteht, trocknet bei 100° und wiegt. Die Differenz zwischen dem Gewichte des angewandten Jods und Quecksilbers und dem gefundenen ist der Wassergehalt.

Um den nicht flüchtigen Theil zu bestimmen, wird eine gewogene Menge von Jod einfach im Porcellantiegel so lange erhitzt, als noch Joddämpfe entweichen, und der Rückstand gewogen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **94**, 365. — [2]) Zeitschr. analyt. Chem. **8**, 230. — [3]) Vergl. auch G. Tissandier, Monit. scientif. (3) **2**, 89; Zeitschr. analyt. Chem. 1873, 339.

Jod und Wasserstoff.

Mit Wasserstoff bildet das Jod die Jodwasserstoffsäure: HJ, das vollkommene Analogon der Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure. Sind schon in der Bromwasserstoffsäure die beiden Elemente weniger fest an einander gebunden als in der Chlorwasserstoffsäure, von der Jodwasserstoffsäure ist dies noch weit mehr zu sagen; sie gehört zu den sehr leicht zersetzbaren Verbindungen.

Jodwasserstoffsäure.

Literatur: Blundel, Pogg. Ann. 2, 216. — Corenwinder, Ann. chim. phys. (3) 30, 242; (3) 34, 77. — Personne, Compt. rend. 52, 68. — Millon, J. Pharm. 28, 99. — Mène, Compt. rend. 28, 478. — Faraday, Phil. Trans. 1845, 170.

Formel: HJ. Moleculargewicht = 128 (nach Stas 127·53). Specif. Gewicht = 4·41733 (Luft = 1), Volumgewicht = 63·765 (Wasserstoff = 1). 1 Liter des Gases wiegt bei 0° und 0·76 m Druck 5·7133 g. — In 100: H = 0·78, J = 99·22.

Die Jodwasserstoffsäure ist, wie Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure, ein farbloses saures Gas, das an der Luft starke Nebel bildet und von Wasser in ausserordentlicher Menge aufgenommen wird.

Jod und Wasserstoff verbinden sich unter gewöhnlichen Umständen nicht direct mit einander; nach Gay-Lussac aber, wenn man Wasserstoffgas mit Joddämpfen durch eine glühende Porcellanröhre oder nach Corenwinder, wenn man beide über Platinschwamm, der auf 300 bis 400° erhitzt ist, streichen lässt. Es wird aber dabei immer nur ein Theil des Jods in die Verbindung übergeführt. Auch Glas bewirkt bei 440° die Bildung von Jodwasserstoff [1]).

Jodwasserstoffsäuregas kann eben so wenig wie Bromwasserstoffsäuregas auf dem Wege erhalten werden, welcher zur Bereitung von Chlorwasserstoffsäuregas dient, nämlich durch Einwirkung von concentrirter oder wenig verdünnter Schwefelsäure auf Jodnatrium oder Jodkalium. Es

[1]) Vergl. Lemoine, Dissociation der gasförmigen Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart eines Ueberschusses ihrer Elemente, Compt. rend. 85, 34.

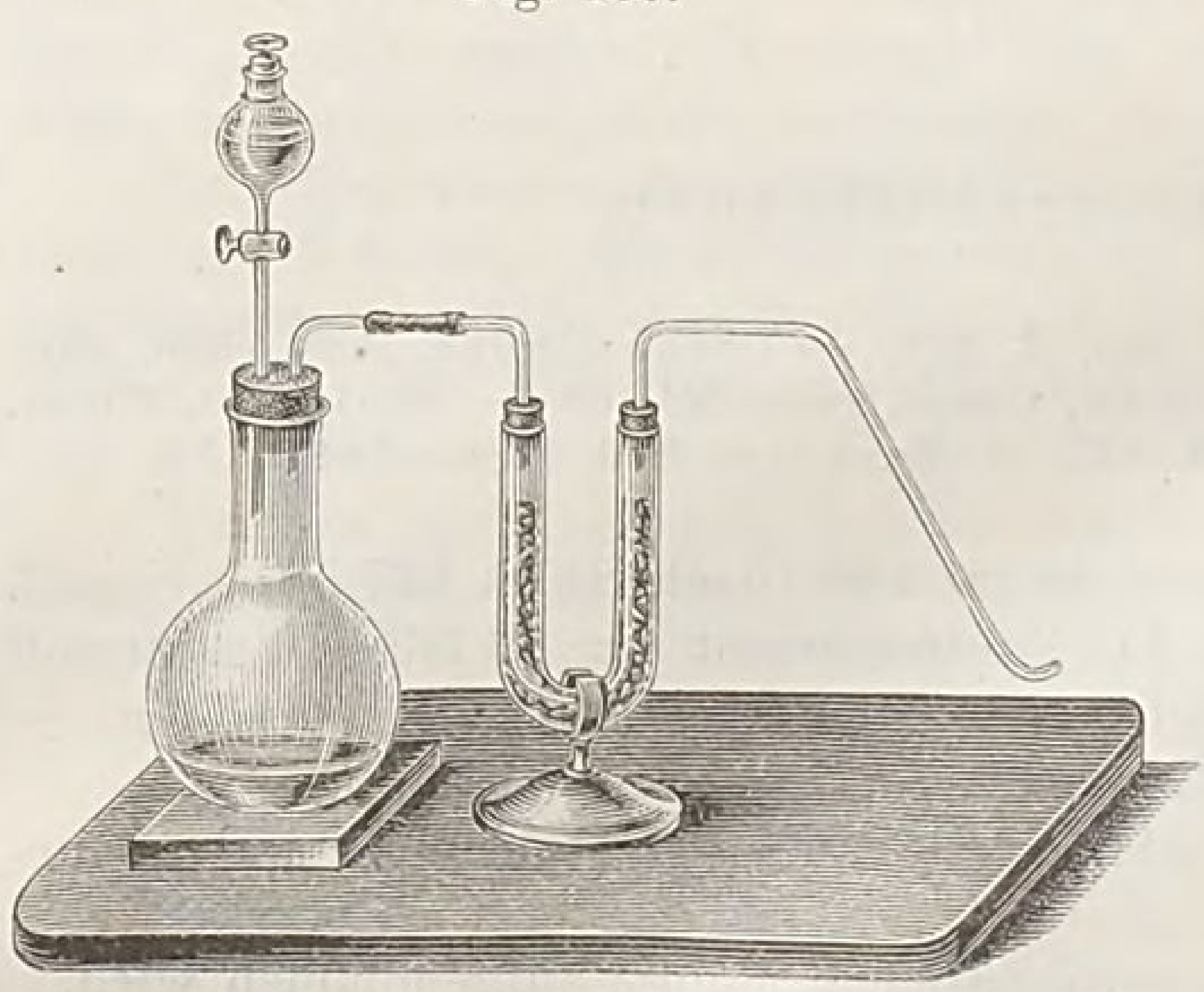
zeigt sich nämlich in noch höherem Grade als bei der Bromwasserstoffsäure die Zersetzung der Jodwasserstoffsäure durch die Schwefelsäure:

$$2HJ + H_2SO_4 = J_2 + H_2SO_3 + H_2O,$$

es wird der Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure durch Sauerstoff aus der Schwefelsäure zu Wasser oxydirt. Die Zersetzung geht sogar noch weiter, denn es tritt auch Schwefelwasserstoff auf. Uebergiesst man Jodkalium mit concentrirter Schwefelsäure, so wird das Gemisch tiefbraun von Jod.

Im Allgemeinen dienen zur Bereitung des Jodwasserstoffsäuregases alle die Wege, welche zur Bereitung von Bromwasserstoffsäuregas eingeschlagen werden (Seite 406), so die Zersetzung des Jodphosphors durch Wasser und die Einwirkung des Jods auf Schwefligsäure- und Unterschwefligsäure-Salze. Ist zwar die Einwirkung zwischen Jod und gewöhnlichem Phosphor nicht so heftig wie die zwischen Brom und diesem, so erscheint es doch auch zweckmässiger, die rothe Modification des Phosphors anzuwenden. Man bedeckt rothen Phosphor in einem Gasentwickelungsgefässe, oder in einer tubulirten Retorte, in deren Hals ein Gasleitungsrohr befestigt ist, mit einer dünnen Schicht Wasser, schüttet Jod hinzu (auf 1 Thl. Phosphor etwa 10 Thle. Jod) und erwärmt gelinde, wo dann Jodwasserstoffsäuregas in regelmässigem Strome sich entwickelt. Am zweckmässigsten bringt man nach Bannow[1]) den rothen Phosphor trocken in den Gasentwickelungsapparat, Fig. 180, und lässt aus einem Tropftrichter eine Lösung von 2 Thln. Jod in 1 Thl. Jodwasserstoffsäure von 1·7 specif. Gewicht eintropfen. Die Entwickelung findet anfangs ohne Wärmezufuhr statt. Nachdem alles Jod eingetragen, unterstützt man die Reaction durch gelindes Erwärmen. Bei zu frühem Erwärmen bildet sich leicht etwas Jodphosphonium: PH_4J, welches in schönen Würfeln in die Höhe sublimirt und zur Bildung von Phosphorwasserstoff Veranlassung geben kann. Soll das Gas ganz frei von Joddampf sein, so leitet man es durch ein Rohr, welches angefeuchtete Stücke von gewöhnlichem Phosphor enthält. Zum Trocknen kann man das Gas zuerst ein U-Rohr mit Chlor oder besser Jodcalcium und dann ein solches mit Phosphorsäureanhydrid passiren lassen. Es hält geringe Mengen von Feuchtigkeit sehr hartnäckig zurück.

Fig. 180.



Der bei der Entwickelung stattfindende chemische Process ist bei Bromwasserstoffsäure erläutert, es setzt sich ein Atom Phosphor mit 3 oder 5 Atom Jod, je nach den vorhandenen Mengen mit Wasser zu Jodwasserstoffsäure und phosphoriger oder Phosphorsäure um:

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1498.

$$PJ_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HJ,$$
$$PJ_3 + J_2 + 5H_2O = H_3PO_4 + H_2O + 5HJ.$$

Man wählt die Verhältnisse zwischen Phosphor und Jod zweckmässig so, dass sie PJ_5 entsprechen.

Natürlich kann man auch zuerst Jodphosphor für sich darstellen und dann diesen mit Wasser zersetzen. Ein Jodphosphor: PJ_5, ist aber nicht darstellbar, sondern nur PJ_3 (oder P_2J_4). Nach Kolbe[1]) verfährt man dazu folgendermaassen: Man trägt in einen Kolben die abgewogene Menge Jod (berechnet 12·3 Thle. besser 10 Thle.), füllt das Gefäss mit Kohlensäure und trägt dann den abgetrockneten (gewöhnlichen) Phosphor (1 Thl.) in kleinen Stücken ein. Beide vereinigen sich im Augenblicke der Berührung unter Wärme und Lichtentwickelung zu flüssigem Dreifach-Jodphosphor, den man, um die kleine Menge des überschüssigen Phosphors durch die ganze Menge gleichförmig zu vertheilen, durch gelindes Erhitzen noch einige Zeit im Schmelzen erhält. Der nach dem Erkalten zu einer dunkeln krystallinischen Masse erstarrte Jodphosphor wird mit wenig Wasser benetzt und dann gelinde erhitzt. Das Gasleitungsrohr muss, damit es sich nicht durch gebildetes Phosphoniumjodid: PH_4J, verstopft, ziemlich weit sein. Nach Kolbe ist die angegebene die einzig brauchbare Methode zur Darstellung des Gases.

Man kann den Jodphosphor auch mittelst einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff darstellen. Rieckher[2]) bringt z. B. 32 g Schwefelkohlenstoff in eine ungefähr 8 bis 9 Zoll lange, unten zugeschmolzene Glasröhre, löst in diesem 4 g Phosphor (gewöhnlichen), setzt 32 g Jod hinzu, befestigt in der Mündung der Röhre ein Gasleitungsrohr und destillirt dann zunächst im Wasserbade den Schwefelkohlenstoff ab. Es bleibt zinnoberrother krystallinischer Jodphosphor zurück. Nachdem dieser erkaltet ist, öffnet man die Röhre, schiebt einen lockeren Asbestpfropfen in dieselbe, spritzt mit der Spritzflasche etwas Wasser ein und setzt das Gasleitungsrohr wieder auf. Die Gasentwickelung beginnt, sobald das Wasser mit dem Jodphosphor in Berührung kommt; schliesslich wird sehr mässig erwärmt.

Millon erwärmt 14 Thle. Jodkalium, 20 Thle. Jod und 1 Thl. Phosphor mit etwas Wasser in einer Gasentwickelungsflasche; Roscoe fand besser $1^1/_2$ Thle. Phosphor zu nehmen.

Nach Mène verreibt man $4^1/_2$ Thle. schwefligsaures Natrium mit 3 Thln. Jod und 1 Thl. Wasser und erwärmt das Gemenge in einem Gasentwickelungsgefässe; nach Gladstone lässt man in gleicher Weise 5 Thle. feuchtes unterschwefligsaures Natrium und 4 Thle. Jod auf einander wirken (Seite 408).

Da das Jodwasserstoffsäuregas vom Wasser in grosser Menge absorbirt wird, so kann es nicht über Wasser aufgefangen werden. Es lässt sich aber auch nicht über Quecksilber auffangen, weil es von diesem zersetzt wird; es entsteht Jodquecklilber und der Wasserstoff wird frei. Man muss also das Gas durch ein hinreichend langes Gasentwickelungsrohr auf den Boden der trocknen Flasche leiten, in die es gebracht werden soll; es verdrängt dann aus dieser allmälig die Luft.

[1]) Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie, Braunschweig, 1877, S. 144. — [2]) Chem. Centralbl. 1863, 207.

Wie gesagt, ist das Jodwasserstoffsäuregas farblos. Es riecht wie Chlorwasserstoffsäuregas, bildet wie dies starke Nebel und reagirt sehr sauer. Sein specif. Gewicht ist von Thomsen zu 4·3757 gefunden worden, berechnet ist es 4·41733; 1 Liter wiegt nahezu 5·72 g. Es gehört zu den ziemlich leicht verdichtbaren Gasen; bei — 17·8° C. ist die Tension des verflüssigten Gases 2 Atmosphären, bei 0° C. 4 Atmosphären, bei 15·5° C. 5·8 Atmosphären. Bei — 51° C. erstarrt das verflüssigte Gas zu einer eisähnlichen Masse (Faraday) [1]). Bei der Bildung des Jodwasserstoffs werden nach Thomsen 6036, nach Berthelot 800 Wärmeeinheiten (pro Molecül) absorbirt (vergl. S. 268).

Durch Erhitzen erleidet das Jodwasserstoffgas Zersetzung; dieselbe beginnt bei 180°, kenntlich an der eintretenden schwach violetten Färbung und nimmt bis 440° langsam von da bis 700° rasch zu. Leitet man ein Gemenge von Jodwasserstoff und Sauerstoffgas durch ein erhitztes Porcellanrohr, so entstehen Wasser und Jod; Schwefel und Selen zersetzen das Gas schon bei gewöhnlicher Temperatur (Hautefeuille) [2]). Trockenes Schwefligsäuregas bildet nach Dumas damit Wasser, Schwefel und Jod, während die beiden Säuren in wässeriger Lösung nicht oder doch nur äusserst langsam auf einander wirken.

Schwefelsäure wird unter Bildung von schwefliger Säure sogleich von dem Gase zersetzt, darf also nicht zum Trocknen desselben verwandt werden. Auch viele Metalle zersetzen das Gas unter Freiwerden von Wasserstoff, dessen Volumen die Hälfte vom Volumen des Jodwasserstoffsäuregases beträgt.

Das Jodwasserstoffsäuregas ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, ebenso leicht wie das Brom- und Chlorwasserstoffgas. 1 Mol. Jodwasserstoff entwickelt dabei 19 210 Wärmeeinheiten (Thomsen) [3]). Auch beim Vermischen von Wasser mit concentrirter Jodwasserstoffsäure wird Wärme frei. Setzt man viel Wasser (100 bis 250 Mol.) zu Jodwasserstoffsäure, die auf 1 Mol. HJ n Mol. H_2O enthält, so ist die entwickelte Wärme

$$Q = \frac{11\,740}{n} - 500.$$

Bei Werthen von n über 20 ist das Glied 500 wegzulassen (Berthelot) [4]). Die wässerige Lösung des Gases, die flüssige Jodwasserstoffsäure kann begreiflich durch Einleiten des Gases in kaltes Wasser, unter gehöriger Abkühlung, erhalten werden, oder dadurch, dass man die Materialien zur Entwickelung des Gases mit einer grösseren Menge von Wasser in eine Retorte bringt und dann destillirt, wo wässerige flüssige Säure übergeht.

Bei der Bereitung mittelst Phosphor ist es nicht nöthig, die rothe Modification anzuwenden. Man wiegt 1 Thl. gewöhnlichen Phosphor und 16 Thle. Jod ab; bringt den Phosphor in 24 Thle. Wasser, das auf 60 bis 70° C. erwärmt ist und setzt von dem Jod etwa 2 Thle. hinzu. Die entstandene, verdünnte farblose Lösung von Jodwasserstoffsäure und phosphoriger Säure, giesst man von dem Phosphor ab und giesst sie auf das übrige Jod, von welchem sich eine gewisse Menge löst. Die braune Lösung gibt man wieder auf den Phosphor, dann, wenn sie farblos geworden, wieder auf das Jod und dies so oft, bis das Jod völlig gelöst ist. Man

[1]) Ann. Chem. Pharm. **56**, 154. — [2]) Bull. soc. chim. (2) **7**, 198. — [3]) Nach Berthelot entwickeln sich bei der Bildung von Jodwasserstoffsäure (aus festem Jod und Wasserstoffgas) und Lösen derselben in Wasser (pro Mol.) 13 200 Wärmeeinheiten (Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 897). — [4]) Compt. rend. **76**, 679.

erkennt, dass die nach und nach gebildete Jodwasserstoffsäure als Lösungsmittel für das Jod benutzt wird. Schliesslich wird die Flüssigkeit von der kleinen Menge rothen Phosphors, welche zurückbleibt, filtrirt und dann wird aus ihr die Jodwasserstoffsäure abdestillirt. Der Rückstand ist auf Phosphorsäure zu verarbeiten (Pettenkofer)[1]).

Der üblichste Weg für die Darstellung der wässerigen Säure ist indess die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Jod. Man leitet Schwefelwasserstoffgas in Wasser, worin fein zerriebenes Jod suspendirt ist. Das Jod verbindet sich mit dem Wasserstoffe des Schwefelwasserstoffs und setzt den Schwefel in Freiheit: $H_2S + J_2 = 2HJ + S$. Die vollständige Umwandlung des Jods in Jodwasserstoffsäure gibt sich dadurch zu erkennen, dass die Flüssigkeit beim Umrühren sich nicht mehr braun färbt und dass sie nach Schwefelwasserstoff riecht. Der Ueberschuss an Schwefelwasserstoff wird durch Erwärmen oder vorsichtiges Zugeben einer kleinen Menge von Jod beseitigt, dann filtrirt man, nachdem durch starkes Schütteln der fein zertheilte Schwefel zu grösseren Klumpen vereinigt worden ist. Weil der bei dem Processe sich ausscheidende Schwefel das Jod umhüllt und dadurch dessen Einwirkung auf den Schwefelwasserstoff hindert, so verwandelt man zweckmässig zuerst einen kleinen Theil Jod auf angegebene Weise in flüssige Jodwasserstoffsäure und löst dann in dieser das übrige Jod auf. Vortrefflich eignet sich zur Darstellung der wässerigen Jodwasserstoffsäure auf diese Weise die von Liebig für die Bereitung von Chlorwasser empfohlene Retorte (Seite 282). Man bringt die Lösung des Jods in Jodwasserstoffsäure in dieselbe; das Schwefelwasserstoffgas wird vollständig zersetzt, man wird durch dasselbe nicht im Mindesten belästigt. Der Hals der Retorte muss weit sein, da sich der Schwefel in der Retorte zu Klumpen vereinigt.

Man kann auf diese Weise eine Säure von 1·56 specif. Gew. erhalten, sobald aber diese Concentration erreicht ist, findet keine weitere Einwirkung des Jods auf den Schwefelwasserstoff statt. Es sind nämlich, wie wir schon vorhin sahen, zur Bildung von 2 Mol. Jodwasserstoffsäure 12 072 Wärmeeinheiten erforderlich, und es könnte daher die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht stattfinden, würden nicht durch die Lösung des Gases (2 Mol.) in Wasser 38 420 (Thomsen, 37 800 Favre und Silbermann) Wärmeeinheiten frei. Da nun die Wärmeentwickelung mit steigender Concentration der Jodwasserstoffsäure abnimmt, so muss zuletzt eine Grenze der Umsetzung eintreten. Auch bei Abwesenheit von Wasser, in welchem Fall also keine Lösungswärme frei würde, findet die Reaction nicht statt, z. B. nicht, wenn man in eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff Schwefelwasserstoff einleitet[2]).

Die ganz concentrirte, durch Sättigen bei 0° erhaltene wässerige Jodwasserstoffsäure hat ein specif. Gew. von 1·99 bis 2·0[3]). Dieselbe raucht stark an der Luft und entwickelt schon beim Erwärmen auf 40° reichlich Gas. Bei der Destillation verliert sie so lange Gas, bis der Procentgehalt 57·0 (Roscoe)[4]) beträgt, alsdann geht constant bei 127° (0·774 m Druck) eine Jodwasserstoffsäure von unveränderter Stärke über. Destillirt man

1) Ann. Chem. Pharm. **138**, 57. — 2) Naumann, Deutsch chem. Ges. Ber. 1869, 177; Ann. Chem. Pharm. **151**, 145. — 3) De Luynes, Ann. chim. phys. (4) **2**, 385. 4) Ann. Chem. Pharm. **116**, 217.

eine verdünnte, z. B. nach obigen Vorschriften, mittelst Jod und Phosphor oder Jod und Schwefelwasserstoff erhaltene Säure, so geht zuerst fast nur reines Wasser über, bis das Thermometer auf 127 gestiegen ist und nun destillirt eine Säure von der oben angegebenen Concentration. Dieselbe hat ein specif. Gewicht von 1·70 und raucht an der Luft. Diese Säure ist aber keine bestimmte Verbindung von Jodwasserstoff und Wasser, sondern der Gehalt ist ebenso wie bei Chlor- und Bromwasserstoff vom Druck abhängig [1]). Leitet man trocknes Wasserstoffgas durch eine Säure von beliebiger Concentation, so erhält man bei 100° ebenfalls eine Säure von beinahe gleichem Gehalte (58·2 Proc.), bei 15 bis 19° eine solche von 60·3 bis 60·7 Proc. (Roscoe) [2]).

Bezüglich des specif. Gewichts wässeriger Jodwasserstoffsäure von verschiedenem Gehalt haben H. Topsoë [3]) und A. Wright [4]) Tabellen angegeben. Topsoë fand [5]):

Temperatur	Specif. Gewicht	Proc. HJ	Temperatur	Specif. Gewicht	Proc. HJ	Temperatur	Specif. Gewicht	Proc. HJ
13·5°	1·017	2·286	13·5°	1·2535	28·41	13·5°	1·542	49·13
13·5	1·0524	7·019	13·5	1·274	30·20	13	1·5727	50·75
13·5	1·077	10·15	13	1·309	33·07	12·5	1·603	52·43
13	1·095	12·21	13	1·347	36·07	14	1·630	53·93
13·5	1·102	13·09	13	1·382	38·68	13·7	1·674	56·15
13·5	1·126	15·73	13	1·413	40·45	13	1·696	57·28
13·5	1·164	19·97	13	1·451	43·39	12·5	1·703	57·42
13·8	1·191	22·63	13	1·4865	45·71	13·7	1·706	57·64
13·8	1·225	25·86	13	1·528	48·22	12	1·708	57·74

Wright erhielt direct folgende Zahlen:

Proc. von HJ	Specif. Gewicht bei 15°
51·9	1·708
47·2	1·551
39·2	1·442
30·3	1·297
18·3	1·175
5·9	1·053

[1]) Nach Berthelot ist in den Lösungen der Jodwasserstoffsäure ein Hydrat: $HJ + 4H_2O$, enthalten. (Compt. rend. 76, 741. Vgl. J. Thomsen, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 717.) — [2]) Chem. Soc. J. 13, 146. — [3]) Deutch. chem. Ges. Ber. 1870, 403. — [4]) Chem. News, 23, 253. — [5]) Specif. Gew. bezogen auf das des Wassers von gleicher Temperatur.

und berechnet daraus (durch graphische Darstellung) die Tabelle[1]):

Proc. von HJ	Specif. Gewicht bei 15°
5	1·045
10	1·091
15	1·138
20	1·187
25	1·239
30	1·296
35	1·361
40	1·438
45	1·533
50	1·650
52	1·700

Das Molecularvolum einer Jodwasserstoffsäure, welche auf 1 Mol. HJ n Mol. H_2O enthält, ist nach Bertholet[2])

$$V = 18\,n + 35{\cdot}5.$$

Auch von Holzkohle wird Jodwasserstoff in erheblicher Menge absorbirt. Der Absorptionscoefficient ist je nach der Holzart, Kohlenprobe u. s. w. verschieden. Die dichteren Kohlen absorbiren weniger Gas. Nach A. Favre[3]) würden bei der Absorption von 1 g Jodwasserstoff 173 oder pro Molecül 22 000 Wärmeeinheiten entwickelt.

Die flüssige Säure schmeckt stark sauer, ist farblos, wird aber schon nach einigen Stunden an der Luft bräunlich gefärbt, gleichgültig ob sie concentrirt oder verdünnt ist. Der Sauerstoff der Luft oxydirt den Wasserstoff der Säure zu Wasser und das in Freiheit gesetzte Jod löst sich mit brauner Farbe in der noch unzersetzten Säure auf. Wenn endlich durch andauernde Einwirkung der Luft die Zersetzung so weit fortgeschritten ist, dass die noch vorhandene Säure das Jod nicht mehr zu lösen vermag, so erfolgt Ausscheidung des Jods, und zwar unter günstigen Umständen in gut ausgebildeten Krystallen. Die schönsten Krystalle werden erhalten, wenn die Zersetzung der Säure in einer schlecht verschlossenen Flasche vor sich geht, oder in einer Flasche mit sehr enger Mündung. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass auch bei der Destillation der wässerigen Säure theilweise Zersetzung durch den Sauerstoff der Luft erfolgt, will man sie verhüten, muss man in Wasserstoffgas destilliren.

[1]) Wright hebt hervor, dass der Procentgehalt wässeriger Salzsäure von verschiedenem specif. Gewicht (von 1·050 bis 1·200) = 1 gesetzt, der Procentgehalt der Bromwasserstoffsäure = 0·64, der der Jodwasserstoffsäure = 0·54 ist. — [2]) Compt. rend. 76, 679. — [3]) Ann. chim. phys. (5) 1, 209 bis 261.

Sauerstoffhaltige Körper, welche den Sauerstoff irgend leicht abgeben, zersetzen die Jodwasserstoffsäure ebenfalls ungemein leicht, indem sie den Wasserstoff derselben zu Wasser oxydiren und Jod frei machen. So wirken salpetrige Säure, Untersalpetersäure, Jodsäure, Chromsäure, Eisenoxydsalze, concentrirte Salpetersäure, selbst concentrirte Schwefelsäure. Jodsäure und Jodwasserstoffsäure zersetzen sich z. B. zu Wasser und Jod:

$$HJO_3 + 5HJ = 6J + 3H_2O.$$

Chlor und Brom entziehen der Säure ebenfalls den Wasserstoff, machen Jod frei, eben so thun dies Chloride, welche leicht einen Theil Chlor abgeben, z. B. Eisenchlorid [1]). Bei Ueberschuss von freiem Chlor oder Brom verbinden sich diese mit dem freigewordenen Jod zu Chlorjod und Bromjod, in denen das Jod durch die gebräuchlichen Erkennungsmittel nicht angezeigt wird.

Die concentrirte Jodwasserstoffsäure ist namentlich unter Zusatz von Phosphor eines der kräftigst reducirenden Mittel für organische Verbindungen [2]).

Die Jodwasserstoffsäure ist einbasisch; ihre Salze, die Jodide, entstehen eben so wie die der anderen Haloidsäuren, durch Einwirkung der Säure auf Metalle (unter Entwickelung von Wasserstoff), auf Oxyde oder Hydroxyde (unter Abscheidung von Wasser), auf Superoxyde (unter Abscheidung von Wasser und freiem Jod), auf Carbonate etc. Das allgemeine Verhalten der Jodide ist schon Seite 439 besprochen worden. Die Avidität der Säure (S. 337) ist 0·79; bei der Neutralisation durch Natronhydrat (NaOHaq, HJaq) werden pro Mol. HJ 13676, durch Kalihydrat 13680 Wärmeeinheiten entwickelt. Bei weiterer Einwirkung von 1 Mol. gelöster HJ auf 1 Mol. gelöstes Natronhydrat tritt eine geringe Wärmebindung (— 56 Wärmeeinheiten ein (Thomsen) [3]).

In Lösungen derjenigen Metallsalze, deren Metall ein unlösliches Jodid bildet, bringt die Jodwasserstoffsäure Niederschläge von diesem Jodid hervor, so in Lösungen von Quecksilbersalzen Silbersalzen, Kupfersalzen Palladiumoxydulsalzen (vergl. S. 443).

Die Zusammensetzung der Jodwasserstoffsäure lässt sich nicht auf dieselbe Weise ermitteln, wie die der Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure (Seite 311), weil ihr Gas nicht über Quecksilber aufgefangen werden kann. Aus der Analogie mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure ist aber mit vollkommenem Rechte auf ihre Zusammensetzung zu schliessen und das specifische Gewicht des Jodwasserstoffsäuregases bestätigt die Richtigkeit des Schlusses. Danach enthalten 2 Vol. Jodwasserstoffsäuregas 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Joddampf. Nun wiegt:

	1 Vol. Wasserstoffgas	0·06926
	1 Vol. Joddampf	8·7654
also	2 Vol. Jodwasserstoff	8·83466
oder	1 Vol.	4·41733.

[1]) Versetzt man wässerigen Jodkaliumstärkekleister mit so wenig Kupfervitriol, dass kein Jod ausgeschieden wird, so geschieht dies nach Schönbein, sobald man Blausäure oder Cyankalium hinzufügt. Nach Schönn auch auf Zusatz von Chlor oder Brommetallen (Zeitschr. analyt. Chem. 9, 212). — [2]) Vgl. C. Gräbe, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 678. — [3]) Pogg. Ann. 138, 201.

Das specif. Gewicht des Gases ist aber von Gay-Lussac zu 4·43, von Thomsen zu 4·3757 gefunden worden, Zahlen, welche genügend mit der Rechnung übereinstimmen.

Die Erkennungsmittel der Jodwasserstoffsäure sind die der Jodide im Allgemeinen. Salpetrige Schwefelsäure macht Jod frei, das Stärkelösung blau färbt und von Schwefelkohlenstoff mit sehr charakteristischer Farbe aufgenommen wird. Die quantitative Bestimmung ist ausführlich S. 443 besprochen worden.

Jod und Chlor.

Literatur: Gay-Lussac, Ann. chim. phys. 91, 5; Gilb. Ann. 49, 8. — Wöhler, Pogg. Ann. 8, 95. — Serullas, Ann. chim. phys. 43, 208; J. chim. med. 6, 336, Pogg. Ann. 18, 116; Ann. chim. phys. 45, 59, 199. — Soubeiran, J. Pharm. 23, 49. — Kane, Phil. Mag. J. 10, 430; J. pr. Chem. 11, 250. — Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 84, 1. — J. Trapp, J. pr. Chem. 63, 108. — Schützenberger, Zeitschr. Chem. 5, 1. — R. Weber, Pogg. Ann. 128, 459. — O. Brenken, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 487. — W. Bornemann, Ann. Chem. 189, 183; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 121.

Chlorgas wird von trocknem Jod sehr begierig aufgenommen, es entsteht eine rothbraune flüssige Verbindung JCl, welche allmälig zu braunen Tafeln erstarrt, dann bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors eine starre gelbe Verbindung, das Trichlorid JCl_3. Beide Verbindungen wurden von Gay-Lussac entdeckt.

Einfach-Chlorjod (Jodmonochlorid, Jodchlorür). — Formel: JCl. — Moleculargewicht = 162·5 (nach Stas 161·898). In 100: J = 78·15, Cl = 21·85.

Wie gesagt, bildet sich zuerst dies Chlorid bei der Einwirkung von Chlorgas auf Jod, beide natürlich trocken angewandt. Da dasselbe aber Jod auflöst und durch mehr Chlor in das Trichlorid übergeht, so hat man keinen sicheren Anhaltspunkt zur Beurtheilung, wenn für die Darstellung desselben das Zuleiten des Chlorgases unterbrochen werden muss. — Am besten leitet man Chlor über in einer Retorte befindliches Jod, so dass das Einleitungsrohr fortwährend die Oberfläche des Jods berührt, unterbricht das Einleiten sogleich, wenn sich Krystalle von Jodtrichlorid zeigen, und unterwirft die Flüssigkeit der Destillation. Es sublimirt dann zuerst Jodtrichlorid und bei 99 bis 100° geht fast reines Einfach-Chlorjod über. In der Retorte bleibt Jod zurück. Auch kann man zu einer gewogenen Menge von Jod so lange Chlor hinzuleiten, bis es die für JCl berechnete Gewichtszunahme zeigt. — Das Chlorjod entsteht ferner beim Auflösen von Jod in Königswasser; schüttelt man die verdünnte Lösung mit Aether, so nimmt dieser es auf. Wäscht man die Aetherlösung einigemal mit Wasser und lässt man sie dann verdunsten, so bleibt das Chlorid zurück (Bunsen). — Sehr rein soll es auch durch Erhitzen von 1 Thl. Jod und 4 Thln. chlorsaurem Kalium in einer Retorte erhalten werden. Es entwickelt sich Sauerstoffgas und das Chlorid geht über; in der Re-

torte bleiben jodsaures und überchlorsaures Kalium zurück (Berzelius, Schützenberger).

Das Einfach-Chlorjod ist eine dicke rothbraune, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche beim Aufbewahren zu langen schwarzrothen, gut ausgebildeten tafelförmigen Krystallen erstarrt. Gegenwart von Jodtrichlorid begünstigt das Erstarren, Gegenwart von überschüssigem Jod erschwert es. In ein Glasrohr eingeschmolzen erstarrt das reine Einfach-Chlorjod nicht, auch nicht bei starkem Abkühlen, sogleich aber (unter Wärmeentwickelung), wenn man die Spitze des Rohres abbricht (Schützenberger, Bornemann). Trapp hielt das feste Einfach-Chlorjod für isomer mit dem flüssigen und glaubte, dass ersteres nur beim Einleiten von Chlor in stark erhitztes Jod erhalten werden könne. Es schmilzt nach Trapp und nach Bornemann bei 25° (bei 30° nach Schützenberger) und erstarrt dann nur sehr langsam wieder, sogleich aber bei Berührung mit etwas festem Chlorjod. Es hat einen stechenden, an Chlor und Jod erinnernden Geruch, reizt die Augen heftig zu Thränen, erregt, auf die Haut gebracht, Schmerzen und schmeckt sauer und stark zusammenziehend. Es entfärbt Indigolösung und bläut Stärkemehl nicht (Vogel). Es ist nicht ganz unzersetzt flüchtig, sondern zerfällt bei der Destillation theilweis in Jodtrichlorid, welches sublimirt, und in Jod, welches zurückbleibt. Auch durch längere Berührung mit Luft tritt ein gleiches Zerfallen ein (Bornemann).

Der Dampf von Einfach-Chlorjod gibt nach Gernez[1]) bei 40° schon bei einer Dicke von 30 cm ein Absorptionsspectrum von etwa 20 feinen Linien von nahezu gleicher Stärke, deren Abstand vom äussersten Roth, wo sie beginnen, bis etwa jenseits *D*, wo sie endigen, ein wenig abnimmt. Zwei andere ziemlich starke Linien erscheinen noch im Gelb. — Das Jodmonochlorid greift in Dampfform die Schleimhäute der Nase und der Augen furchtbar an und bewirkt starke Athmungsbeschwerden (Christomanos[2]).

Von Wasser wird das Einfach-Chlorjod unter Jodausscheidung zersetzt, indem sich zugleich Jodsäure und Salzsäure bilden. In Salzsäure ist es dagegen unzersetzt löslich, ebenso in Weingeist und Aether. Die Lösungen haben eine braungelbe Farbe. Viele organische Verbindungen entziehen ihm das Chlor, indem sich Jod abscheidet (Aethylen C_2H_4 bildet z. B. Aethylenchlorid und Jod), andere addiren es als solches. Die salzsauren Lösungen einiger Alkaloide werden von ihm gefällt. Mit den wässerigen Lösungen der Alkalien gibt es Chlormetall, Jodsäure-Salz und freies Jod[3]):

$$6\,KOH + 5\,JCl = 5\,KCl + KJO_3 + 2\,J_2 + 3\,H_2O.$$

Das ausgeschiedene Jod verschwindet aber begreiflich bei einem Ueberschuss des Alkalis, indem Jodmetall und Jodsäure-Salz entstehen. Mit Ammoniak bildet sich Jodstickstoff und Chlorammonium. Die Sauerstoffsäuren des Chlors und deren Salze, namentlich unterchlorige Säure und die Hypochlorite zersetzt es sehr rasch unter Chlorentwickelung, indem Jodsäure oder Jodate entstehen[4]).

[1]) Compt. rend. 74, 660; Jahresber. f. Chem. 1872, 139. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 434. — [3]) Nach Gay-Lussac; Grüneberg (J. pr. Chem. 60, 172) erhielt chlorsaures Kalium und Jod. — [4]) L. Henry, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 899.

Dreifach-Chlorjod, Jodtrichlorid. Formel: JCl_3. Moleculargewicht = 233·5 (nach Stas 232·634). In 100: J = 54·39, Cl = 45·61.

Dies Chlorid wird erhalten, wenn man zu Jod trocknes Chlorgas so lange leitet, bis es in einen krystallinischen Körper von schön gelber Farbe verwandelt ist. Es schliesst leicht Jod oder Einfach-Chlorjod ein, so dass es zur Darstellung reiner Substanz nöthig ist, reines Jod oder Monochlorid in einem nicht zu raschen Strom stets überschüssigen Chlors bei gelinder Wärme zu verflüchtigen. Das Trichlorid setzt sich dann als citronengelbes krystallinisches Sublimat in den kälteren Theilen des Apparates ab. Braucht man wenig Trichlorid, so operirt man nach O. Brenken [1]) zweckmässig in weiten von Strecke zu Strecke ausgezogenen Glasröhren, die man sofort abschmilzt. Zur Darstellung grösserer Mengen leitet man vermittelst weiter Röhren einen Strom von Chlor durch eine dreihalsige Woulf'sche Flasche, in welche aus einer senkrecht in deren mittleren Hals eingesetzten kleinen Retorte Jod hineindestillirt. Man hat Acht zu geben, dass das Chlor stets im Ueberschuss bleibt; ein Verstopfen ist nicht zu befürchten. Das fest an den Wandungen haftende, in seiner Zähigkeit dem Salmiak vergleichbare Trichlorid muss nach beendeter Operation mit einem starken Glas- oder Porcellanspatel losgestossen werden.

A. C. Christomanos [2]) stellt das Jodtrichlorid durch Einwirkung von Chlor auf Jodwasserstoffsäure dar, indem er Jodwasserstoff in mit Chlor gefüllte Cylinder leitet:

$$HJ + 2\,Cl_2 = HCl + JCl_3.$$

Bei der Berührung beider Gase bildet sich augenblicklich, aber vorübergehend ein weisser dichter Rauch (HCl), in welchem sich unzählige goldgelbe Flimmerchen strahlenartig und wogend vom Einströmungspunkte des Jodwasserstoffs aus gegen die Wände des Cylinders hin bewegen. Strömt nun ein Ueberschuss von Jodwasserstoff ein, so färbt sich der Rauch röthlichviolett, worin sich die Trichloridflimmer noch brillanter ausnehmen. War der Gasstrom kräftig und luftfrei und auch das Chlorgas im Cylinder mit Sorgfalt gesammelt, so entzündet sich der Jodwasserstoff. Sollte die Entzündung des Gases nicht erfolgen, so braucht man dasselbe nur vor seinem Eintritt in das Chlor zu erwärmen. Das Jodtrichlorid setzt sich an der Wandung des Gefässes in dichten gelben Krystallschuppen an. Bei überschüssigem Jodwasserstoff zerfliessen dieselben zu Jodmonochlorid:

$$HJ + JCl_3 = HCl + 2\,JCl.$$

Bringt man umgekehrt Chlorgas in kräftigem Strom und aus dünnem Gasleitungsrohr in mit Jodwasserstoff gefüllte Cylinder, so entzündet sich das Chlor im Jodwasserstoff, indem zuerst Monochlorid, dann Trichlorid entsteht.

Das Jodtrichlorid bildet sich auch bei Einwirkung von trockner Salzsäure auf gepulverte Jodsäure unter Entwickelung von Chlor und starker Erwärmung:

$$2\,HJO_3 + 10\,HCl = 2\,JCl_3 + 2\,Cl_2 + 6\,H_2O.$$

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 487. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 434.

Auch beim Eintragen von Jodsäure in concentrirte wässerige Salzsäure, oder Versetzen eines Gemisches von Jodsäure und verdünnter Salzsäure mit concentrirter Schwefelsäure scheidet es sich aus. Ebenso entsteht es durch Einwirkung von PCl_5 auf J_2O_5:

$$J_2O_5 + 2\,PCl_5 = 2\,JCl_3 + P_2O_5 + 2\,Cl_2.$$

Das Dreifach-Chlorjod bildet pomeranzengelbe lange Nadeln, welche sich beim Aufbewahren in grosse durchsichtige rhombische Tafeln umwandeln. An der Luft oder in einem indifferenten Gase schmilzt es bei 25^0 (nach Christomanos bei 33^0), indem es dabei in Chlor und Monochlorid zerfällt. In Chlorgas schmilzt resp. dissociirt es sich unter dem Druck einer Atmosphäre bei 67^0 [1]), und erstarrt wieder bei 60^0, indem das gebildete Monochlorid sich wieder mit Chlor vereinigt. In einer zugeschmolzenen mit Chlor gefüllten Röhre trat der Zerfall auch bei 86^0 noch nicht ein. Dampfdichtebestimmungen von P. Melikoff ergaben, dass der Dampf des Jodtrichlorids schon bei 77^0 unter dem Druck einer Atmosphäre auch bei Ueberschuss von Chlor vollständig zu Monochlorid und Chlor zerfällt. Um die Dissociation zu demonstriren, befestigt man zwei ziemlich starkwandige 15 bis 20 mm weite und etwa 100 bis 150 mm lange Glasröhren, welche man im Innern mit einem Sublimat von Trichlorid überzogen und ohne das überschüssige Chlor zu verdrängen, sorgfältig zugeschmolzen hat, an einem passenden Halter, mit welchem man sie in ein grosses Becherglas voll Wasser bis an die Spitzen einsenken kann. Die Röhren dürfen nicht zu fest eingespannt sein, weil sie sonst durch die beim Erwärmen eintretende Spannung zerdrückt werden könnten. Erwärmt man nun das Wasser bis etwa auf 70 bis 80^0, so bleibt der Inhalt beider Röhren gelb. Erhitzt man aber die ausgezogene Spitze des einen Rohres mit der Flamme eines Bunsen'schen Brenners, so wird sie mit grosser Gewalt aufgeblasen, es entweicht Chlor, während an den Wänden des Rohrs braunrothes Einfach-Chlorjod in Tropfen herabrinnt (Brenken [2]).

Das Jodtrichlorid ist sehr flüchtig; leitet man über auf -12^0 abgekühltes Chlorid auch nur wenige Secunden lang einen Strom trockner Luft, so ist gleich darauf ein bedeutender Gewichtsverlust nachzuweisen. Das specifische Gewicht desselben fand Christomanos [3]) zu ungefähr 3·1107. Es riecht durchdringend, stechend, zu Thränen und Husten reizend, schmeckt adstringirend und etwas sauer.

In Wasser ist das Jodtrichlorid zum Theil unverändert löslich, so dass es aus einer solchen Lösung im luftleeren Raum absublimirt werden kann (Bornemann), theils wird es davon zu Salzsäure, Jodsäure und Einfach-Chlorjod zersetzt:

$$2\,JCl_3 + 3\,H_2O = 5\,HCl + HJO_3 + JCl.$$

Setzt man Schwefelsäure allmälig unter Abkühlung selbst zu einer verdünnten Lösung von Dreifach-Chlorjod, so fällt dieses als anfangs weisse,

[1]) Christomanos fand den Schmelzpunkt (resp. die Zerfalltemperatur), wahrscheinlich unter veränderten Umständen, zu 33^0 (Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 434). — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 489. — [3]) Deutsch. chem. Ges. 1877, 789.

käsige, später pomeranzengelb und dichter werdende Masse aus. Suspendirt man Jod in 4 Thln. Wasser und leitet Chlorgas hindurch, so lange dasselbe noch aufgenommen wird, so erhält man eine Flüssigkeit, die der Lösung des Dreifach-Chlorjods sich völlig gleich verhält. Im Allgemeinen braucht in Wasser suspendirtes Jod um so mehr Chlor zur Lösung, je mehr Wasser zugegen, und die verschiedenen Lösungen nehmen um so mehr Chlor auf, je verdünnter sie sind. Vollständige Ueberführung des Jods in Jodsäure tritt nach Bornemann erst ein, wenn auf 1 Thl. Jodsäure mindestens 10 Thle. Wasser, nach Sodini[1]) 20 Thle. Wasser zugegen sind. Die wässerige Lösung des Chlorjods bläut Stärke erst auf Zusatz von Zinnchlorür. Versetzt man sie mit einem fixen Alkali, so entstehen Chlormetalle, jodsaures Salz und ein Niederschlag von Jod, welcher sich natürlich im Ueberschuss des Alkalis löst:

$$5\,JCl_3 + 18\,KOH = 15\,KCl + 3\,KJO_3 + 2\,J + 9\,H_2O.$$

In Benzol löst sich das Trichlorid sofort mit dunkel kirschrother Farbe. Schwefelkohlenstoff in kleinster Menge zu einer etwa 20fachen Portion JCl_3 gebracht, bewirkt die sofortige Verflüssigung derselben unter bedeutender Temperaturerhöhung. Es bildet sich dabei Chlorschwefel, Jodschwefel und freies Jod. Wasserstoffgas ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung auf das Trichlorid, erhitzt man das Gas aber, so geräth das Trichlorid von selbst in lebhaftes Rothglühen und es entweichen durch Joddampf violett gefärbte dichte Dämpfe von Chlor- und Jodwasserstoff. Erhitzt man dagegen das Trichlorid ganz wenig während des Durchstreichens von Wasserstoffgas, so bildet dieses ohne Feuererscheinung Salzsäure und flüssiges rothbraunes Jodmonochlorid bleibt zurück (Christomanos[2]).

Das Jodtrichlorid wirkt namentlich bei höherer Temperatur auf organische Körper in hohem Grade chlorirend[3]). Auch die Wirkung des Jods, durch seine Gegenwart die Chlorirung organischer Körper zu befördern, beruht auf der Bildung von Jodtrichlorid. Leitet man z. B. Chlor in Essigsäure, so wird dies nur in directem Sonnenlicht aufgenommen, indem Monochloressigsäure entsteht:

$$C_2H_4O_2 + Cl_2 = C_2H_3ClO_2 + HCl.$$

Dieselbe Verbindung entsteht auch im Dunklen, wenn man in mit etwas Jod versetzte Essigsäure Chlor einleitet. Das Jod wird in Jodtrichlorid übergeführt und dieses gibt 2 Atome Chlor ab, indem es zu Einfach-Chlorjod wird:

$$C_2H_4O_2 + JCl_3 = C_2H_3ClO_2 + HCl + JCl.$$

Das Einfach-Chlorjod nimmt aber wieder Chlor auf und das gebildete Jodtrichlorid chlorirt von Neuem u. s. w. Man sieht, dass nur sehr geringe Mengen Jod nöthig sind, um bei genügender Anwesenheit von Chlor eine grosse Menge Essigsäure in Monochloressigsäure überzuführen. Das Jodtrichlorid sowie das Jodmonochlorid bringen auf der Haut braune

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1126. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 434. — [3]) Vergl. F. Krafft und V. Merz, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 1045 und 1296; 1876, 1085.

Flecke hervor, die nicht wie die durch Jodtinctur hervorgebrachten durch Ammoniak zu entfernen sind (Christomanos).

Ein Vierfach-Chlorjod JCl_4 ist von Kämmerer[1]) beschrieben worden; es soll sich zuweilen aus flüssigem Einfach-Chlorjod beim Aufbewahren ausscheiden und rothe, gut ausgebildete kleine Octaeder bilden, die an der Luft sehr begierig Wasser anziehen. Die Existenz desselben ist aber nach einer neueren Bemerkung Kämmerer's sehr zweifelhaft[2]).

Ein Fünffach-Chlorjod scheint nicht zu existiren, wenigstens konnte O. Brenken[3]) bei Leiten von Chlor über stark abgekühltes Trichlorid keine Veränderung des letzteren beobachten.

[1]) J. pr. Chem. 83, 83. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 489, Anm. 1. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 489.

Jod und Brom.

Literatur: Balard, Ann. chim. phys. 32, 337; Pogg. Ann. 8, 114, 319, 461. — Löwig, Das Brom und sein chem. Verh. S. 59; Pogg. Ann. 14, 485. — Lagermark, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 907. — W. Bornemann, Ann. Chem. 189, 183.

Bromjod. — Formel: BrJ. Moleculargewicht = 207 (nach Stas 206·28). — In 100: J = 61·34, Br = 38·66.

Verbindungen von Brom und Jod wurden zuerst von Balard und von Löwig beschrieben, reines Bromjod aber zuerst von Bornemann (vielleicht auch von Lagermark) erhalten und analysirt.

Zur Darstellung lässt man Brom zu in einer Retorte befindlichem Jod hinzufliessen, und zwar etwas mehr Brom, als dem Verhältniss von gleichen Atomgewichten Brom und Jod entspricht, erwärmt auf 50° und leitet einige Zeit Kohlensäure ein. Das überschüssige Brom verflüchtigt sich dann und es hinterbleibt beim Erkalten reines Bromjod als compacte sehr harte Masse von der Farbe des Jods. Die Vereinigung des Broms mit dem Jod geschieht unter Erwärmung. Lagermark stellte das Bromjod dar, indem er gleiche Atomgewichte Brom und Jod zusammenbrachte und auf 25° erhitzte. Derselbe hat das erhaltene feste krystallinische Product aber nicht analysirt.

Das Bromjod ist ein krystallinischer Körper, welcher dem Jod ähnlich sieht und sublimirt unter theilweiser Zersetzung in farrenwedelähnlichen Krystallen von im durchscheinenden Lichte schön rother Farbe. Es schmilzt ungefähr bei 30°, riecht stark nach Brom, greift die Augen und die Schleimhäute sehr stark an und färbt, auf die Haut gebracht, diese gelbbraun. Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und Alkohol lösen dasselbe mit rothbrauner Farbe, Wasser löst es langsam mit brauner Farbe unter Jodausscheidung, doch ist letztere bei weitem geringer als bei dem Lösen von Einfach-Chlorjod in Wasser. Stärkekleister nimmt eine rothbraune Farbe an. Das Einfach-Bromjod hat nach Gernez[1]) in einer Dicke von 80 cm einen himbeerfarbigen Dampf. Das Absorptionsspectrum hat den Charakter von denjenigen des Broms und Jods, mit sehr feinen Linien im Roth, Orange und Gelb.

Ein Hydrat des Bromjods, wie es Löwig beschrieben hatte ($BrJ + 5 H_2O$), existirt nicht.

Ein Versuch, Dreifach-Bromjod JBr_3 darzustellen, gab Bornemann nur negatives Resultat; die rothbraune Flüssigkeit schied beim Abkühlen Einfach-Bromjod neben dem überschüssigen Brom aus.

[1]) Compt. rend. 74, 1190; Jahresber. f. Chem. 1872, 140.

Jod und Sauerstoff.

Für die Verbindungen des Jods mit Sauerstoff gilt das Allgemeine, was über die Verbindungen des Broms mit Sauerstoff gesagt ist (S. 416); es exisirt wahrscheinlich für jede Verbindung des Chlors mit Sauerstoff eine entsprechende Verbindung des Jods mit Sauerstoff. Bis jetzt sind aber nur die der Chlorsäure entsprechende Jodsäure: JO_3H nebst deren Anhydrid: J_2O_5 und die der Ueberchlorsäure entsprechende Ueberjodsäure: HJO_4 ($+ 2H_2O$) genau gekannt. Einige Reactionen sprechen für die Existenz einer unterjodigen Säure und ebenso für die einer Unterjodsäure. Unwahrscheinlich aber ist die Existenz der von Millon beschriebenen Verbindung $J_{10}O_{13}$ und der von Kämmerer beschriebenen J_6O_{13}. Wir besprechen zuerst die mit Sicherheit bekannten Verbindungen:

Jodsäure.

Literatur: Serullas, Ann. chim. phys. **43**, 113, 208, 211, 216; **45**, 59; Pogg. Ann. **18**, 97 u. 112; **20**, 515. — A. Connel, N. Ed. Phil. J. **10**, 93 u. 337; **11**, 72; Schw. J. **62**, 493; N. Ed. Phil. J. **13**, 284. — Millon, Ann. chim. phys. (3) **9**, 400; **12**, 330; **13**, 29. — Rammelsberg, Pogg. Ann. **44**, 545; **46**, 159; **62**, 416; **90**, 12; **115**, 584; **125**, 147; **134**, 368, 499; **137**, 305; Berl. Akad. Ber. 1861, 898; 1862, 137; 1867, 691; J. pr. Chem. **85**, 436; **103**, 278; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1868, 70, 131; 1869, 2, 17, 147.

Jodpentoxyd, Jodsäureanhydrid. — Formel: J_2O_5. — Moleculargewicht = 334 (nach Stas 332·86). — In 100: J = 76·1, O = 23·9. — Jodsäure HJO_3. Moleculargewicht = 176 (nach Stas 175·41).

Die Säure ist wasserfrei (Anhydrid), als Hydrat und in Salzen gekannt. Conell zuerst beobachtete, dass sich das Jod durch Einwirkung der concentrirten Salpetersäure (1·5 specif. Gewicht) zu Jodsäure oxydiren lasse. Man übergiesst das möglichst fein zerriebene Jod in einem geräumigen Kolben mit ungefähr dem doppelten Gewichte der Säure und erwärmt gelinde, und zwar zweckmässig nur den unteren Theil des Kolbens, so dass verdampfendes Jod im oberen Theile sich wieder verdichtet und herabgespühlt werden kann. Sobald die Einwirkung, wegen eingetretener Verdünnung der Säure, schwach geworden ist, oder aufgehört hat, giesst man die verdünnte Säure ab, ersetzt sie durch concentrirte Säure und digerirt nochmals. War das Jod fein genug vertheilt, besass die Salpetersäure die angegebene Concentration — schwächere Säure wirkt gar nicht ein — und operirt man sorgfältig, so erfolgt die Oxydation vollständig und ohne beachtenswerthen Verlust an Jod, der sich auch ganz vermeiden

lässt, wenn man den Process in einer Retorte ausführt. Die entstandene Jodsäure erscheint, so lange sie sich in der Salpetersäure befindet, als ein krystallinisches Pulver und ist meist von etwas anhängendem Jod röthlich gefärbt. Man spühlt sie in eine Porcellanschale, giesst den grössten Theil der Salpetersäure ab und dampft sie mit dem Ueberschuss zur Trockne, wo sie dann als weisses Pulver zurückbleibt, das durch wiederholtes Lösen in Wasser und Eindampfen, oder durch Erhitzen in einem Luftstrome von 100 bis 130° C. von den letzten Spuren Salpetersäure befreit werden kann. Kämmerer fand, dass diese Darstellungsweise der Jodsäure am besten mit kleinen Quantitäten Jod gelingt, mit 5 bis 10 g. Anwendung von rauchender Salpetersäure ist nicht zu empfehlen, da Untersalpetersäure Jodsäure reducirt.

Gay-Lussac, Liebig, Millon und Andere empfehlen die Abscheidung der Säure aus jodsaurem Barium, das deshalb zunächst dargestellt werden muss. Nach Grosourdy erhält man dasselbe bequem, wenn man Jod in einer Lösung von Chlorbarium suspendirt und durch die Flüssigkeit Chlorgas leitet; es fällt hierbei, weil schwerlöslich, nieder. Das Chlor wirkt oxydirend durch Wasserzersetzung oder es entsteht Chlorjod, das sich mit Wasser in Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure umsetzt. Man wird gut thun, die saure Reaction von Zeit zu Zeit durch Baryt oder Alkali abzustumpfen. Noch zweckmässiger fand es Kämmerer, Jod direct in heiss gesättigtes Barytwasser bis zur eintretenden Färbung einzutragen, das schon hierbei entstandene jodsaure Barium zu trennen und durch das Filtrat, das eine Lösung von Jodbarium ist, Chlorgas zu leiten. Anfangs scheidet sich begreiflich alles Jod aus, aber da dies sehr fein zertheilt ist, so erfolgt die Umwandlung in Jodsäure bei fortgesetztem Einleiten des Chlors sehr rasch. Auch hier neutralisire man von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit. Dampft man die auf angegebene Weise erhaltene Lösung von Jodbarium zur Trockne und trägt man das trockne Salz in schmelzendes chlorsaures Kalium, so entstehen jodsaures Barium und Chlorkalium, welches letztere durch Behandeln der Schmelze mit Wasser zu entfernen ist (Kämmerer).

Nach Millon soll man 80 Jod, 75 chlorsaures Kalium, 400 Wasser und 1 Salpetersäure so lange kochen, bis sich reichlich Chlor zu entwickeln beginnt und alles Jod vollständig oxydirt ist, und dann der Flüssigkeit, welche jodsaures Kalium enthält, eine Lösung von 90 salpetersaurem Barium zumischen, wonach sich jodsaures Barium ausscheidet. Die Oxydation des Jods erfolgt hier durch die, anfangs von der Salpetersäure, dann von der entstandenen Jodsäure freigemachte Chlorsäure. Es zeigt sich also hier sehr auffallend, dass das Vereinigungsstreben zwischen Jod und Sauerstoff weit stärker ist, als zwischen Chlor und Sauerstoff; das Jod deplacirt mit Leichtigkeit das Chlor aus der Chlorsäure. Kämmerer fand den Weg nicht empfehlenswerth, weil eine bedeutende Menge Jod durch das freiwerdende Chlor in Chlorjod verwandelt wird, das sich verflüchtigt. Auch durch Einwirkung von Jod auf unterchlorige Säure und unterchlorigsaure Salze auf Unterchlorsäure, auf Chlorsäure oder Bromsäure bildet sich Jodsäure und Chlorjod.

Liebig suspendirt Jod in Wasser und leitet, unter Umrühren, Chlorgas durch die Flüssigkeit, bis das Jod vollständig gelöst ist. Zu der braunen Lösung von Chlorjod wird dann kohlensaures Natrium gegeben

bis zur Neutralisation, wodurch, unter Ausscheidung von Jod, eine Lösung von jodsaurem Natrium und Chlornatrium entsteht. Durch wiederholtes Einleiten von Chlor und Zugeben von kohlensaurem Natrium lässt sich alles Jod in jodsaures Natrium überführen. Aus der Lösung wird dann durch eine Lösung von Chlorbarium jodsaures Barium gefällt.

Die Zersetzung des jodsauren Bariums durch die verdünnte Schwefelsäure erfolgt nur bei Siedhitze; man nimmt auf 9 Thle. des fein zerriebenen Salzes 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure, verdünnt durch etwa 8 Thle. Wasser, und kocht eine halbe Stunde lang. Die von dem schwefelsauren Barium abfiltrirte Flüssigkeit gibt, hinreichend verdampft, Krystalle von Jodsäurehydrat, denen stets Schwefelsäure anhängt. Durch Auflösen in Wasser, Kochen der Lösung mit ein wenig jodsaurem Barium, Abdampfen, Krystallisiren u. s. w. ist das reine Präparat zu erhalten.

Nach Stas ist es jedoch unmöglich, auf diese Weise ganz reine Jodsäure darzustellen; sie ist immer entweder schwefelsäure- oder bariumhaltig. Nach Kämmerer[1]) erhält man ganz reine Jodsäure, wenn man jodsaures Silber, welches man leicht durch Fällen von jodsaurem Ammonium[2]) mit Silbernitrat erhält, in Wasser suspendirt und dann die äquivalente Menge Jod hinzusetzt. Es entsteht unter Mitwirkung von Wasser Jodsäure und unlösliches Jodsilber:

$$10\,AgJO_3 + 12\,J + 6\,H_2O = 12\,HJO_3 + 10\,AgJ.$$

Man lässt absetzen, decantirt die klare Flüssigkeit und verdampft zur Trockne. Auch durch Digeriren einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Silbernitrat mit Jod entsteht Jodsäure[3]):

$$10\,AgNO_3 + 12\,J + 6\,H_2O = 10\,HNO_3 + 10\,AgJ + 2\,HJO_3.$$

Durch Zersetzen von jodsaurem Kalium vermittelst Kieselflusssäure und Eindampfen des Filtrats zur Trockne wird stets nur eine unreine (1 Procent unverdampfbaren Rückstand enthaltende) Jodsäure erhalten (Serullas).

Auch auf noch mannigfache andere Art bildet sich Jodsäure. So entsteht sie, wenn man den elektrischen Strom durch eine wässerige Lösung von Jod oder Jodwasserstoffsäure gehen lässt (Riche)[4]):

$$J + 3\,H_2O = HJO_3 + 5\,H,$$

oder durch Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem Jod suspendirt ist:

$$J_2 + 5\,Cl_2 + 6\,H_2O = 2\,HJO_3 + 10\,ClH.$$

Jodsaures Salz bildet sich, wenn man ein gelöstes Jodmetall mit übermangansaurem Kalium (Hempel[5]), Reinige)[6]) oder mit Chlorkalk[7]) zusammenbringt:

$$KJ + 2\,KMnO_4 + H_2O = KJO_3 + 2\,MnO_2 + 2\,KOH.$$
$$2\,KJ + 6\,CaOCl_2 = Ca(JO_3)_2 + 5\,CaCl_2 + 2\,KCl.$$

[1]) Pogg. Ann. **138**, 390. — [2]) Dieses schön krystallisirende Salz stellt man durch Digeriren von jodsaurem Barium mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat dar. — [3]) Lassaigne, J. chim. méd. **9**, 508; Weltzien, Ann. Chem. Pharm. **91**, 43. — [4]) Compt. rend. **46**, 348. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **107**, 100. — [6]) Zeitschrift analyt. Chem. **9**, 39, vergl. S. 452. — [7]) Reichardt, Arch. Pharm. (3) **5**, 109.

Letztere Reaction schlägt Reichardt zur Darstellung von jodsaurem Calcium, eventuell von Jodsäure vor.

Goldoxyd oxydirt bei Gegenwart von Wasser das Jod:

$$6J + 5Au_2O_3 + 3H_2O = 6HJO_3 + 10Au.$$

Auch durch Erhitzen der sogenannten unterjodigen Säure, der wässerigen Lösung der unterjodigsauren Salze, der Unterjodsäure und der Ueberjodsäure entstehen Jodsäure oder Jodat. Ein letzteres entsteht immer neben Jodmetall, wenn Jod auf die Lösung eines Alkalis oder einer alkalischen Erde einwirkt:

$$6KOH + 6J = 5KJ + KJO_3 + 3H_2O.$$

Ebenso geben Jod und in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd nach einiger Zeit Quecksilberjodid und -jodat.

Das Jodsäureanhydrid ist ein weisses Pulver und wird durch längeres Erhitzen von Jodsäure auf 170° erhalten:

$$2HJO_3 = J_2O_5 + H_2O.$$

Es hat das specif. Gewicht 4·487 bei 0° (Ditte[1]), nach Kämmerer, bei 9° 4·7987); der Ausdehnungscoefficient ist zwischen 0 und 51° = 0·000066. Es zerfällt bei 300° im Augenblicke, wo es schmilzt in Sauerstoffgas und Joddampf.

Bei der Bildung des Jodsäureanhydrids aus Jod und Sauerstoff werden pro Molecül J_2O_5 44960 Wärmeeinheiten entwickelt. Deshalb ist diese Verbindung gegenüber dem Chlor- und Bromsäureanhydrid, zu deren Bildung Wärme nöthig sein würde, so beständig (Thomsen)[2]).

In Wasser ist das Anhydrid sehr löslich, zu Hydrat[3]), auch vom Weingeist wird es gelöst, ist aber in absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Kohlenwasserstoffen unlöslich. Die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier stark. Das Hydrat: HJO_3, krystallisirt zweigliedrig in Krystallen, die von einem Rhombenoctaëder abzuleiten sind (Rammelsberg)[4]). Aus einer rein wässerigen Lösung werden die Krystalle nur schwierig erhalten, sehr leicht aber aus einer Lösung, worin sich gleichzeitig eine andere Säure, namentlich Salpetersäure oder Schwefelsäure, befindet. Früher wurden deshalb die Krystalle für Verbindungen der Jodsäure mit anderen Säuren gehalten. Durch rasches Abkühlen der concentrirten Lösung erhalten, bildet die Säure ein mattweisses glänzendes schweres Pulver. Bisweilen scheiden sich aus der Lösung neben den Krystallen des Hydrats auch glänzende Blättchen der wasserfreien Säure aus (Rammelsberg). Das Hydrat ist in Weingeist löslich. In trockner Luft ver-

[1]) Ann. chim. phys. (4) **21**, 5. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533. — [3]) Es werden dabei pro Molecül J_2O_5 1900 Wärmeeinheiten verbraucht (Ditte, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533). — [4]) Pogg. Ann. **90**, 12. Ueber die Krystallform der Jodsäure vergl. ferner Schabus (Krystallgestalten, Wien 1855, 34; Jahresber. f. Chem. 1854, 310, und Marignac, Ann. min. (5) **12**, 66.

liert es bei 30 bis 40° C. allmälig, bei 130° C. schneller zwei Drittel des Wassers, es bleibt ein Hydrat, das der Formel H_2O, $3J_2O_5$ [1]) entspricht, zurück, das unlöslich in Weingeist ist. Dieselbe Menge von Wasser wird dem Hydrat durch absoluten Alkohol und durch ein Gemenge von Weingeist und Schwefelsäure entzogen. Bei 170° C. geht alles Wasser fort, bleibt wasserfreie Säure zurück.

Das specif. Gewicht der Jodsäure ist 4·629 bei 0°, der Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 51° 0·000237. Sie ist in Wasser sehr leicht unter geringer Temperaturerniedrigung [2]) löslich; die concentrirteste Lösung hat nach Ditte ein specif. Gewicht von 2·842 bei 12·5° und siedet bei 104°. Nach Kämmerer [3]) ist das specif. Gewicht dieser Lösung dagegen 2·1629 (1·874 Thle. wasserfreie Säure in 1 Thl. Wasser) bei 13° und ihr Siedepunkt 100°. Dieselbe entspricht der Formel $2HJO_3 + 9H_2O$, ist zähflüssig, nicht filtrirbar und erstarrt bei — 17° zu anscheinend hexagonalen Tafeln. Kämmerer gibt folgende Tabelle für das specif. Gewicht von Jodsäurelösungen verschiedener Concentration:

Specif. Gewicht bei 14° C.	Proc. J_2O_5
1·0053	1
1·0263	5
1·0525	10
1·1223	15
1·2093	20
1·2773	25
1·3484	30
1·4428	35
1·5371	40
1·6315	45
1·7356	50
1·8689	55
1·9954	60
2·1269	65

J. Thomsen [4]) hat das specif. Gewicht und Volum von Jodsäurelösungen (bei 17°), welche auf ein Molecül Jodsäure 10, 20, 40 ... Molecül Wasser enthalten, untersucht und die durch die Jodsäure bewirkte Ausdehnung des Wassers festgestellt. Er fand:

[1]) Nach Ditte ist dieses Hydrat nur ein Gemisch von Anhydrid und HJO_3, keine chemische Verbindung. — [2]) Bei der Lösung eines Molecüls HJO_3 werden 2170 Wärmeeinheiten verbraucht (Thomsen). — [3]) Pogg. Ann. **138**, 400. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 71.

Anzahl der Wassermolecüle	Specif. Gewicht	Molecular-Gewicht	Molecular-Volumen	Ausdehnung des Wassers
$JO_3H + 10\,H_2O$	1·6609	356	214·34	34·34
„ „ 20 „	1·3660	536	392·37	31·37
„ „ 40 „	1·1945	896	750·09	30·09
„ „ 80 „	1·1004	1616	1468·5	28·5
„ „ 160 „	1·0512	3056	2907·2	27·2
„ „ 320 „	1·0258	5936	5786·8	26·8

Die Zahlen der letzten Columne geben an, um wie viel sich das Wasservolum vergrössert, wenn ein Molecül Jodsäure darin gelöst wird. 10 Mol. H_2O haben ein Molecularvolum von 180 (10×18), $JO_3H + 10\,H_2O$ nach der Tabelle ein solches von 214·34, also ist die Ausdehnung 34·34. Da diese Zahlen abnehmen, wenn die Wassermenge wächst, so findet eine Contraction statt, wenn Jodsäurelösungen mit Wasser gemischt werden. Wenn man die Zusammensetzung der Jodsäurelösungen durch die Formel $JO_3H + a\,H_2O$ bezeichnet, so ist das Volum dieser Lösungen durch die empirische Formel

$$Va = 18.a + 39\left(1 - \frac{a}{a + 18} \times 13{\cdot}1\right)$$

sehr genau ausgedrückt.

Bei der Bildung der Jodsäure aus ihren Elementen (J, O_3, H) werden 57880 (nach Berthelot[1]) 59800) Wärmeeinheiten entwickelt, bei der Bildung aus verdünnter Jodwasserstoffsäure und Sauerstoff ($JH\,aq, O_3$) 42540 und bei der Bildung des Anhydrids und Lösen desselben in Wasser (J_2, O_5, aq) 43060 (nach Berthelot 45200) Wärmeeinheiten (Thomsen). Die specif. Wärme der Jodsäure ist 0·1625 (Ditte)[2]).

Die chemische Wirkung der Jodsäure ist eine kräftig oxydirende; die Säure wird von allen desoxydirenden Substanzen unter Abscheidung von Jod zerlegt. Ihre wässerige Lösung oxydirt schon in der Kälte unter beträchtlicher Erwärmung sowohl den gewöhnlichen als auch den amorphen Phosphor zu Phosphorsäure, gepulvertes Arsen zu Arsensäure, amorphes Bor bei 40°, krystallisirtes bei 200° zu Borsäure, Silicium bei 250° zu Kieselsäure. Schwefel, Selen, Kohle werden weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei Siedhitze durch eine Jodsäurelösung oxydirt. Mit einer solchen im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, verwandelt sich Schwefel in Schwefelsäure, Selen in selenige Säure, Holzkohle bei 160°, Zuckerkohle zwischen 175 und 180°, dichte Kohle aus Gasretorten, Steinkohle und Coaks bei 180°, Anthracit bei 210°, Graphit bei 240° in Kohlensäure. Diamant wird auch bei 260° nicht angegriffen. Auch alle Metalle werden von der wässerigen Lösung der Säure oxydirt, mit Ausnahme von Gold

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 901. — [2]) Ann. chim. phys. (4) **21**, 52.

und Platin. Schweflige Säure scheidet aus der Lösung Jod ab, indem sie zu Schwefelsäure wird, aber ein Ueberschuss an schwefliger Säure macht das freie Jod verschwinden, es entstehen, unter Wasserzersetzung, Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Schwefelwasserstoff verhält sich auf ähnliche Weise, es scheidet anfangs Jod ab, aber ein Ueberschuss verwandelt das Jod in Jodwasserstoffsäure. Jodwasserstoffsäure und Jodsäure zersetzen sich zu Jod und Wasser. Auch Untersalpetersäure, salpetrige Säure, phosphorige Säure zersetzen die Jodsäure ungemein leicht, ja es thun dies auch verschiedene organische Substanzen, so manche organische Säuren, ferner Morphin und Narcotin, weshalb sie wohl als Erkennungsmittel dieser dient. Mit Salzsäure gibt die Jodsäure Jodtrichlorid JCl_3 unter Freiwerden von Chlor (siehe Chlorjod).

Auch trocknes Jodsäureanhydrid wirkt stark oxydirend. Kohlenoxydgas wird von erwärmter Jodsäure zu Kohlensäure und Schwefligsäureanhydrid zu Schwefelsäureanhydrid oxydirt [1]). Schwefelwasserstoff wirkt auf das Anhydrid unter starker, bisweilen zur Entzündung sich steigernder Erhitzung ein, indem sich Wasser, Jodwasserstoff, Jod und Schwefel bilden, Salzsäure bildet unter Erwärmung Wasser, Jodtrichlorid und Chlor, Ammoniakgas gibt beim gelinden Erwärmen Stickstoff, Jod und Wasser:

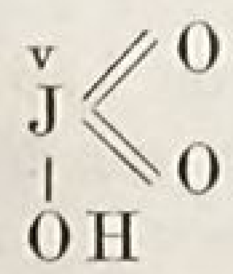
$$3 J_2O_5 + 10 NH_3 = 10 N + 3 J_2 + 15 H_2O.$$

Werden Kohle, Schwefel, Harze, Zucker, Pulver leicht verbrennlicher Metalle mit dem Anhydrid in der Wärme zusammengerieben, so tritt *Verpuffung* ein.

Die Jodsäure wird gewöhnlich als einbasisch betrachtet. Sie hat dann die Formel $JO_3 . OH$ und ist analog der Chlor- oder Bromsäure entweder

$$J - O - O - OH$$

oder



constituirt. Die Jodsäure bildet aber nicht allein Salze $JO_2O\overset{I}{Me}$, sondern auch saure Salze, z. B. $KH(JO_3)_2$ und $KH_2(JO_3)_3$.

Man kann dieselben entweder als moleculare Additionen von Jodsäure zu neutralem jodsauren Salz betrachten, oder als Salze condensirter Jodsäuren. Im ersteren Falle hat man die Formeln:

$$KJO_3$$
$$KJO_3, \quad HJO_3$$
$$KJO_3, \quad 2 HJO_3,$$

im letzteren leiteten sie sich von Jodsäureanhydrid $JO_2 - O - JO_2$ in der Weise ab, dass ein Sauerstoffatom der Gruppe JO_2 durch OK (oder OH) und die einwerthige Gruppe $O - JO_2$ ersetzt wird [2]):

[1]) Ditte, Ann. Chem. Pharm. **156**, 335. — [2]) Vgl. Blomstrand, Gmelin-Kraut, Handbuch, 6. Aufl., I. Abth. **2**, 299.

$$OK - JO_2$$
$$OK - JO - O - J(OH)_2 - OK = 2KH(JO_3)_2$$
$$\quad\;\; | \qquad\quad\; |$$
$$\quad\;\; O \qquad\quad O$$
$$\quad\;\; | \qquad\quad\; |$$
$$\quad\;\; JO_2 \qquad JO_2$$

$$OK - JO - O - JO(OH)_2 = KH_2(JO_3)_3.$$
$$\quad\;\; |$$
$$\quad\;\; O$$
$$\quad\;\; |$$
$$\quad\;\; JO_2$$

J. Thomsen [1]) hält die Jodsäure für zweibasisch und gibt ihr die Formel: $J.JO_6H_2$, wonach das saure Kaliumsalz: $J.JO_6HK$, das neutrale $J.JO_6K_2$ zusammengesetzt ist. Es ist dann die Jodsäure eine Ueberjodsäure JO_6H_5, in welcher 3 Wasserstoffatome durch 1 Atom dreiwerthiges Jod ersetzt sind:

$$H_3.JO_6H_2$$
$$J\ .JO_6H_2.$$

Thomsen stützt sich hierbei hauptsächlich darauf, dass die Bildungswärme der Wasserstoffsäuren mit der wachsenden Atomzahl abnimmt (vergl. S. 268) und ein Gleiches bei den Sauerstoffsäuren des Chlors und Broms der Fall ist, während die Wärmetönung der Jodsäure mehr als das Doppelte der Chlorsäure beträgt. Auch ist die Jodsäure isomorph mit den zweibasischen Säuren Bernsteinsäure und Itaconsäure. Bezüglich der Ueberjodsäure herrscht in den Volumverhältnissen beim Lösen in Wasser mit der Jodsäure folgende Uebereinstimmung: Wird Ueberjodsäure in Wasser gelöst, so vergrössert sich das Volum des Wassers constant um ungefähr 60 cbcm für jedes gelöste Molecül (228 g) Ueberjodsäure. Wird dagegen Jodsäure in Wasser gelöst, so ist die Vergrösserung des Wasservolums, wie wir S. 476 gesehen haben, etwas stärker für die concentrirten als für die verdünnten Lösungen; für jede 176 g Jodsäure = 1 Mol. variirt die Grösse von 34 bis 27 cbcm, wenn die Wassermenge von 10 bis 320 Mol. steigt. Der mittlere Werth ist aber gerade die Hälfte desjenigen, welcher 1 Mol. Ueberjodsäure entspricht und in der That findet man für die beiden Lösungen:

$$H_3JO_6H_2 + 80H_2O$$
$$J\ JO_6H_2 + 80H_2O$$

genau dasselbe Volum 1499·9 und 1500·2.

Die Jodsäure-Salze gleichen im Allgemeinen den entsprechenden Chlor- und Bromsäure-Salzen. Beim Erhitzen geben sie Sauerstoff aus und hinterlassen Jodid oder Oxyd. Mit brennbaren Körpern erhitzt verbrennen sie diese lebhaft, selbst unter Verpuffung. Die meisten Salze sind unlöslich, durch Wechselzersetzung aus den löslichen Alkalisalzen zu erhalten, aber selbst das Kaliumsalz ist etwas schwer löslich.

Die jodsauren Alkalien bilden mit Jod-, Brom- oder Chlormetallen, das Kaliumsalz auch mit saurem Kaliumsulfat, das saure Kaliumsalz mit Chlorkalium und saurem Kaliumsulfat krystallisirte Doppelverbindungen.

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 112.

Durch desoxydirende Substanzen werden die Salze wie die Säure zersetzt. Schwefelwasserstoff gibt Jodid (Jodmetall) und Wasser, unter Ausscheidung von Schwefel, indess wird auch ein Theil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt. Jodwasserstoff gibt Jodmetall, Wasser und Jod. Schweflige Säure scheidet Jod aus, indem Schwefelsäure entsteht.

Das Moleculargewicht und die Zusammensetzung der Jodsäure lassen sich aus der Analyse des jodsauren Kaliums berechnen.

Um Jodsäure oder ein lösliches Jodat nachzuweisen, versetzt man die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit Stärkekleister und fügt dann tropfenweise die Lösung eines schwefligsauren Salzes oder schweflige Säure hinzu, wodurch sogleich, indem Jod frei wird, Bläuung eintritt. Auch wenn man die zu untersuchende Lösung mit Stärkekleister und etwas Salz- oder Schwefelsäure versetzt und dann ein Stückchen Zink hinzufügt, tritt Bläuung ein. Auch durch Phosphor (amorphen, oder eine Lösung von gewöhnlichem in Schwefelkohlenstoff) wird sogleich aus Jodsäure Jod frei gemacht [1]).

Zur quantitativen Bestimmung der Jodsäure reducirt man dieselbe durch einen Ueberschuss von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff zu Jodwasserstoff, jodsaure Salze zu Jodmetall und fällt dann mit Silbernitrat. Thorpe [2]) reducirt die Säure mit Zinkblech, das einige Zeit in Kupfervitriollösung gelegen und sich so mit einem schwammigen Kupferüberzuge bedeckt hat.

Maassanalytisch bestimmt man die Menge der Jodsäure in der Lösung eines jodsauren Salzes, indem man mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, Jodkalium hinzufügt und das ausgeschiedene Jod nach S. 444 titrirt. Der sechste Theil des gefundenen Jods entspricht der Jodsäure. In einer neutralen oder doch nur sehr wenig freie Salpetersäure enthaltenden Lösung von Jodsäure, die frei von Ammoniumsalzen ist, lässt sich die Säure auch durch salpetersaures Silber als Silberjodat ausfällen. Der Niederschlag ($AgJO_3$) muss bei 100° getrocknet werden.

Jodsäure und Säuren. — Es ist schon oben gesagt worden, dass die Krystalle des Jodsäurehydrats hartnäckig andere Säuren zurückhalten. Vermischt man concentrirte Lösungen von Jodsäure mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, so entstehen krystallinische Niederschläge, Verbindungen der Jodsäure mit diesen Säuren (Davy). — Trägt man in heisse concentrirte Schwefelsäure nach und nach Jodsäure ein, etwa ein Fünftel des Gewichtes der Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten der entstehenden Lösung eine Verbindung von Schwefelsäure und Jodsäure aus, für welche Millon die Formel: $3H_2SO_4 + 2HJO_3$ fand. — Die von dieser abgegossene Flüssigkeit gibt bei längerem Stehen noch andere Verbindungen der beiden Säuren. Wird anstatt des Schwefelsäurehydrats Schwefelsäurehydrat + 2 aq. genommen, so resultirt eine sehr wasserreiche Verbindung, nämlich $3(H_2SO_4 + 2H_2O) + 2HJO_3 + 2H_2O$. Von Wasser werden diese Verbindungen zersetzt (Millon) [3]). — Erwärmt man fein gepulverte wasserfreie Jodsäure im Wasserbade auf 100° C. und lässt man auf dieselbe trocknes Schwefligsäuregas einwirken, so tritt nach einiger Zeit etwas Jod auf, aber unmittelbar darauf verwandelt sich die Jod-

[1]) Pollacci, Gazz. chim. ital. 1873, 474; F. Sonstadt, Chem. News, **28**, 288. — [2]) Chem. Soc. J. (2) **11**, 541. — [3]) J. pr. Chem. **34**, 321.

säure in eine schön hellgelbe, krystallinisch körnige Substanz, welche nach Kämmerer[1]) eine Verbindung von Jodsäureanhydrid und Schwefelsäureanhydrid ist, entsprechend der Formel: $SO_3 + 5J_2O_5$. Nachdem die Verbindung entstanden ist, muss man die Einwirkung der schwefligen Säure sofort unterbrechen. Die Verbindung wird durch Wasser, schon durch die Feuchtigkeit der Luft, zersetzt, unter Ausscheidung von Jod, was auffallend ist. Nach Ditte[2]) existirt die letztere Verbindung nicht, es bildet sich nur Jod und Schwefelsäure und bei hinlänglich langer Einwirkung hinterbleiben nur diese Producte.

Nitrojodsäure. — Die Bereitung der Jodsäure aus Jod mittelst Salpetersäure ergibt, dass Jod durch höchst concentrirte Salpetersäure in der Wärme zu Jodsäure oxydirt wird. Wenn man aber vollkommen trocknes, sehr fein zerriebenes Jod kalt mit etwa dem zehnfachen Gewichte höchst concentrirter Salpetersäure oder einem Gemische aus gleichen Theilen concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure in einer Reibschale behandelt, so entsteht ein sehr voluminöses gelbes Pulver. Millon[3]), der diese Verwandlung des Jods zuerst beobachtete, sagt, dass das gelbe Product eine Verbindung von Salpetersäure, Jod und Sauerstoff sei, worin Jod und Sauerstoff nicht in dem Verhältnisse wie in der Jodsäure vorkämen. Die Verbindung zerfällt ausserordentlich leicht, gibt mit Wasser Jodsäure und Salpetersäure unter Ausscheidung von Jod. Sie lässt sich auch nicht unter einer Glocke über Kalk, zum Einsaugen der anhängenden Säure auf einem Ziegelsteine liegend, ohne Zersetzung zu erleiden, trocken erhalten. Kämmerer[4]), welcher sich zuletzt mit der Verbindung beschäftigte, schliesst aus der Art und Weise, wie sie gebildet und zersetzt wird, dass sie Nitrojodsäure: $J_2O_4(NO)_2$ sei, Jodsäure, worin 1 At. Sauerstoff durch 2 Mol. Stickstoffoxyd vertreten (also eigentlich Nitrosojodsäure), und stellt sie der Nitroschwefelsäure an die Seite. Das Endresultat ihrer Zersetzung durch Wasser wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$5J_2O_4(NO)_2 + 5H_2O = 4J_2 + J_2O_5 + 10HNO_3.$$

In den Producten ihrer freiwilligen Zersetzung, unter einer Glocke über Kalk, befindet sich die Unterjodsäure: J_2O_4.

Ueberjodsäure.

Literatur: Magnus u. Ammermüller, Pogg. Ann. 28, 514. — Langlois, J. pr. Chem. 56, 36. — Bengiesser, Ann. Chem. Pharm. 17, 254. — Rammelsberg, an den bei Jodsäure angegebenen Orten.

Formel: $H_5JO_6 = JO(OH)_5$. — Moleculargewicht = 228 (nach Stas 227·29).

Das Ueberjodsäureanhydrid ist nicht bekannt, ebenso auch das normale Hydrat HJO_4 nicht, sondern nur das Hydrat

$$H_5JO_6 = HJO_4 + 2H_2O.$$

[1]) J. pr. Chem. 33, 72 u. 74. — [2]) Compt. rend. 70, 621. — [3]) J. pr. Chem. 34, 316. — [4]) J. pr. Chem. 83, 65.

Dasselbe wurde von Magnus und Ammermüller entdeckt. Sie erhielten es durch Behandeln des Silbersalzes der normalen Ueberjodsäure $AgJO_4$ mit kaltem Wasser. Das Salz zerfällt dabei in ein basisches unlösliches Salz und in Säurehydrat, das gelöst bleibt, ohne eine Spur Silbersalz zurückzuhalten. Zweckmässiger stellt man es jetzt durch Einwirkung von Brom auf das betreffende Silbersalz dar.

Es handelt sich also zunächst um die Darstellung des fraglichen Silbersalzes. Man löst 1 Thl. Natronhydrat in wenig Wasser, setzt zu der Lösung 1 Thl. jodsaures Natrium, filtrirt, bringt sie in einem Glaskolben in ein Bad von fast siedend heissem Wasser und leitet Chlorgas hindurch. Es entstehen Chlornatrium und ein überjodsaures Natrium, das der Formel: $Na_2H_3JO_6$ entspricht und sich ausscheidet, da es schwerlöslich ist. Wenn die Reaction völlig rein erfolgte, würde sie sich auf folgende Weise veranschaulichen lassen:

$$NaJO_3 + 3NaOH + Cl_2 = Na_2H_3JO_6 + 2NaCl.$$

Die Erfahrung zeigt aber, dass stets ein Theil von Jodsäure-Salz in der Flüssigkeit bleibt. Mit je grösseren Mengen man arbeitet, eine desto bessere Ausbeute an überjodsaurem Salz erhält man. Man darf das Natrium nicht durch Kalium ersetzen, da sich in diesem Falle auch chlorsaures Kalium bildet. Das gebildete überjodsaure Kalium hat die Zusammensetzung KJO_4. Wahrscheinlich verläuft in diesem Falle die Einwirkung nach der Gleichung:

$$6KJO_3 + 18KOH + 18Cl = 6KJO_4 + KClO_3 + 17KCl + 9H_2O.$$

Das entstandene überjodsaure Natrium wird auf einem Filter gesammelt und dann unter Mithülfe von einigen Tropfen Salpetersäure in Wasser gelöst. Zu der Lösung gibt man eine Lösung von salpetersaurem Silber, wonach sich, durch Wechselzersetzung, das entsprechende überjodsaure Silber $Ag_2H_3JO_6$ ausscheidet. Dies Silbersalz liefert, ausgewaschen und in warmer Salpetersäure gelöst, beim Verdampfen dieser Lösung im Wasserbade, orangefarbene Krystalle des oben erwähnten Salzes: $AgJO_4$, indem salpetersaures Silber in Lösung geht:

$$2Ag_2H_3JO_6 + 2HNO_3 = 2AgNO_3 + 4H_2O + 2AgJO_4.$$

Das Salz $AgJO_4$ wird dann durch Wasser in das vorige Salz und Säurehydrat zerlegt:

$$2AgJO_4 + 2H_2O = Ag_2H_3JO_6 + HJO_4.$$

Das erhaltene Silbersalz kann durch Salpetersäure wieder in das normale und dies wieder mit Wasser in Ueberjodsäure übergeführt werden etc. Zweckmässiger lässt man auf das in Wasser suspendirte Salz $Ag_2H_3JO_6$ Brom einwirken, wobei neben etwas Bromsäure freie Ueberjodsäure und unlösliches Bromsilber entstehen. Die Bromsäure zerfällt beim Eindampfen vollständig (Kämmerer)[1]).

[1]) Pogg. Ann. 138, 390.

Nach Bengiesser[1]) kann man Ueberjodsäure auch durch Zersetzen von überjodsaurem Blei mit Schwefelsäure darstellen. Ueberjodsaures Natrium wird in möglichst wenig erwärmter verdünnter Salpetersäure gelöst, vermittelst salpetersauren Bleis überjodsaures Blei gefällt und dies nach dem Auswaschen mit einer nicht ganz hinreichenden Menge Schwefelsäure zersetzt. Es ist nöthig, frisch gefälltes und rasch ausgewaschenes überjodsaures Blei anzuwenden, da das trockne Salz von der Säure nur unvollständig zersetzt wird. Diese Methode ist jedoch weniger zweckmässig als die eben beschriebene.

Nach Rammelsberg bildet sich überjodsaures Barium beim Glühen von jodsaurem Barium, Strontium oder Calcium für sich oder beim Erhitzen von Jodbarium oder Jod mit Bariumsuperoxyd:

$$5\,Ba(JO_3)_2 = Ba_5J_2O_{12} + 4\,J_2 + 9\,O_2$$

$$BaJ_2 + 8\,BaO_2 = Ba_5J_2O_{12} + 4\,BaO$$

$$6\,BaO_2 + 4\,J = Ba_5J_2O_{12} + BaJ_2.$$

Nach Kämmerer[2]) bildet sich freie Ueberjodsäure durch Einwirkung von Jod auf möglichst concentrirte (schwefelsäurefreie) Ueberchlorsäure:

$$HClO_4 + 2\,H_2O + J = H_5JO_6 + Cl$$

und nach Philipp[3]) bei Einwirkung von Jodtrichlorid auf in siedendem Wasser vertheiltes überschüssiges Silberoxyd. Nach diesem entsteht überjodsaures Kalium (wenn auch nur in geringer Menge) auch bei Einwirkung von Chlor auf jodsaures Kalium[4]).

Die auf die eine oder andere Weise bereitete Säurelösung kann anfangs im Wasserbade concentrirt werden, ohne Zersetzung zu erleiden, aber später muss die Zersetzung im Vacuum über Schwefelsäure ausgeführt werden. Es schiessen, wahrscheinlich monokline, Prismen an, die nach der Formel:

$$H_5JO_6 = HJO_4 + 2\,H_2O,$$

zusammengesetzt sind. Sie sind sehr löslich, sogar zerfliesslich, schmelzen bei 133° und geben bei dieser Temperatur schon Wasser und Sauerstoff ab. Bei 138 bis 140° zerfallen sie vollständig in Wasser, Sauerstoff und Jodsäure. Weingeist löst die Krystalle ebenfalls und auch von Aether werden sie ein wenig gelöst. Die wässerige Lösung der Säure färbt sich beim Stehen schwach gelb und riecht stark nach Ozon. Der beim Zerfallen der Säure entwickelte Sauerstoff ist stark ozonhaltig (vergl. S. 79). J. Thomsen[5]) hat das specif. Gewicht und Volum von Ueberjodsäurelösungen (bei 17°) untersucht.

Er fand:

1) Ann. Chem. Pharm. **17**, 254. — 2) Pogg. Ann. **138**, 406 und 410. — 3) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 4. — 4) Pogg. Ann. **137**, 319. — 5) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1874, 71.

Anzahl der Wassermolecüle	Specif. Gewicht	Molecular-Gewicht	Molecular-Volum	Ausdehnung des Wassers
$H_5JO_6 + 20H_2O$. . .	1·4008	588	419·77	59·77
„ + 40 „ . . .	1·2165	948	779·30	59·30
„ + 80 „ . . .	1·1121	1668	1499·9	59·99
„ + 160 „ . . .	1·0570	3108	2940·2	60·2
„ + 320 „ . . .	1·0288	5988	5820·0	60·0

Die letzte Spalte zeigt, dass die Ueberjodsäure beim Auflösen in Wasser das Volum desselben um eine constante Grösse für jedes Molecül gelöster Säure vermehrt, etwa um 59·6, und dass demnach die Ueberjodsäurelösungen keiner Contraction bei der Verdünnung mit Wasser unterworfen sind. Das Volum der Lösungen von der Zusammensetzung:

$$H_5JO_6 + a\,H_2O$$

ist demnach:

$$Va = 18a + 59{\cdot}6.$$

Das chemische Verhalten der Ueberjodsäure ist im Allgemeinen ganz das der Jodsäure. Wie diese, oxydirt eine Lösung derselben Phosphor zu Phosphorsäure, Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber zu Oxyd oder Oxydul, schweflige Säure zu Schwefelsäure. Auch Schwefelwasserstoff wird von ihr zersetzt, aus Jodwasserstoffsäure oder Jodkalium Jod ausgeschieden und fast alle organischen Substanzen werden oxydirt.

Bei der Bildung der Ueberjodsäure aus ihren Elementen (J, O_6, H_5) werden pro Molecül 185 780 Wärmeeinheiten entwickelt, bei der Bildung des (hypothetischen) Anhydrids und Lösung desselben in Wasser (J_2, O_7, aq) 27 000 Wärmeeinheiten. Beim Lösen der Ueberjodsäure in Wasser (JO_6H_5, aq) werden 1380 Wärmeeinheiten verbraucht. Bei der Bildung des Hydrats HJO_4 aus den Elementen würden 47 680 (J, O_4, H, aq), bei der Bildung aus gelöster Jodwasserstoffsäure und Sauerstoff (JH, aq, O_4) 34 510 Wärmeeinheiten entwickelt werden (Thomsen[1]).

Es ist schon oben gesagt, dass die normale Ueberjodsäure $HJO_4 = HO.JO_3$ nicht bekannt ist. Aber es existiren von diesem Hydrat und von einer grossen Menge anderer Hydrate Salze. Diese Hydrate leiten sich alle einfach von dem (hypothetischen) Ueberjodsäureanhydrid:

$$J_2O_7 = JO_3 - O - JO_3,$$

in der S. 19 angegebenen Weise ab, also so, dass ein Sauerstoffatom nach dem andern durch zwei Hydroxylgruppen (OH) ersetzt wird. Danach sind sieben Hydrate möglich:

[1]) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1873, 1533.

$$
\begin{array}{l}
J_2O_7 \\
J_2O_6(OH)_2 = JO_3.OH \\
J_2O_5(OH)_4 \\
J_2O_4(OH)_6 = JO_2(OH)_3 \\
J_2O_3(OH)_8 \\
J_2O_2(OH)_{10} = JO\,(OH)_5 \\
J_2O\,(OH)_{12} \\
J_2\,(OH)_{14}.
\end{array}
$$

Von folgenden dieser Hydrate, von welchen im freien Zustande nur das oben beschriebene $JO(OH)_5$ bekannt ist, existiren Salze:

Metahyperjodsäure [1])	$JO_3.OH$	$JO_3.OK$ [3])	(Normale Perjodate) [2])
Dimesohyperjodsäure	$J_2O_5(OH)_4$	$J_2O_5(OK)_4$ [3])	(Halb-Perjodate)
Mesohyperjodsäure .	$JO_2(OH)_3$	$JO_2(OAg)_3$ [4])	(Drittel-Perjodate)
Dihyperjodsäure . .	$J_2O_3(OH)_8$	$J_2O_3(O_8Hg_4)$ [5])	(Viertel-Perjodate)
Orthohyperjodsäure .	$JO\,(OH)_5$	$JO\,(ONa)_5$ [6])	(Fünftel-Perjodate)
	$J_2O\,(OH)_{12}$	$J_2O\,(O_{12}\overset{III}{Fe_4})$ [6]) $+ 21\,H_2O$	(Sechstel-Perjodate).

Auch eine Reihe saurer Salze ist bekannt. Von der Orthohyperjodsäure $JO(OH)_5$ sind 5 Salze möglich:

$$
JO\begin{matrix}(OH)_4\\ OMe\end{matrix}\quad JO\begin{matrix}(OH)_3\\ (OMe)_2\end{matrix}\quad JO\begin{matrix}(OH)_2\\ (OMe)_3\end{matrix}\quad JO\begin{matrix}OH\\ (OMe)_4\end{matrix}\quad JO(OMe)_5,
$$

wenn Me ein einwerthiges Metall bedeutet. Es sind bekannt:

$JO\begin{matrix}(OH)_4\\ OMe\end{matrix}$	$JO\begin{matrix}(OH)_4\\ ONa\end{matrix}$	(Langlois, Lautsch)
$JO\begin{matrix}(OH)_3\\ (OMe)_2\end{matrix}$	$JO\begin{matrix}(OH)_3\\ (ONa)_2\end{matrix}$	(Lautsch)
$JO\begin{matrix}(OH)_2\\ (OMe)_3\end{matrix}$	$(JO)_2\begin{matrix}(OH)_4\\ (O_6Pb_3)\end{matrix}$	(Langlois, Lautsch)
$JO\begin{matrix}OH\\ (OMe)_4\end{matrix}$	$(JO)_2\begin{matrix}(OH)_2\\ (O_8Cu_4)\end{matrix}$	(Langlois, Lautsch)
$JO(OMe)_5$	$JO\,(ONa)_5$	(Rammelsberg).

Auch von den übrigen Säuren existiren saure Salze, wenn auch nicht so vollständig.

Ausser den oben abgeleiteten Säuren gibt es noch eine Reihe anderer, die sich von einem Multiplum des Ueberjodsäureanhydrids ableiten, nämlich von $2 \times J_2O_7 = J_4O_{14}$, von $3 \times J_2O_7 = J_6O_{21}$ und von $4 \times J_2O_7 = J_8O_{28}$ und zwar:

1) Nomenclatur von Gmelin-Kraut, Handbuch, 6. Aufl. 1, 2. Abth. 303. — 2) Nomenclatur von Rammelsberg. — 3) Magnus und Ammermüller. — 4) Fernlunds. — 5) Rammelsberg, Lautsch. — 6) Rammelsberg.

von J_4O_{14}

Dimesodihyperjodsäure . . $J_4O_9(OH)_{10}$ $J_4O_9(OAg)_{10}$ [1])
(Zweifünftel-Perjodate)

Tetrahyperjodsäure $J_4O_7(OH)_{14}$ $J_4O_7(O_{14}Co_7)$ [2])

von J_6O_{21}

Trimesohyperjodsäure . . $J_6O_{16}(OH)_{10}$ $J_6O_{16}(O_{10}Ba_5)$ [3]) + $5H_2O$
(Dreifünftel-Perjodate)

Dimesotetrahyperjodsäure $J_6O_{13}(OH)_{16}$ $J_6O_{13}(O_{16}Ba_8)$ [3]) + $20H_2O$
(Dreiachtel-Perjodate)

von J_8O_{28}

Hexamesodihyperjodsäure $J_8O_{21}(OH)_{14}$ $J_8O_{21}(O_{14}Ni_7)$ [3]) + $49H_2O$
(Viersiebentel Perjodate).

Mit Ausnahme der Salze der Dimesodihyperjodsäure sind die Salze der übrigen Säuren alle wasserhaltig und die Existenz derselben nicht so sicher verbürgt wie die der anderen Säuren. Die Constitution der Anhydride J_4O_{14}, J_6O_{21}, J_8O_{28} und ihrer Hydrate ergibt sich durch Eintritt der Gruppe $O.JO_3$ resp. $O.JO_2(OH)_2$, $O.JO(OH)_4$ etc. und von Hydroxyl an die Stelle von Sauerstoff:

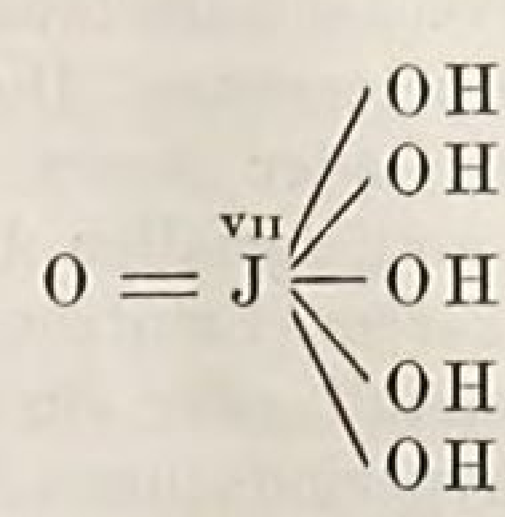
$$J_4O_9(OH)_{10} = (OH)_4JO-O-\underset{\displaystyle OH}{JO_2}-O-\underset{\displaystyle OH}{JO_2}-O-JO(OH)_4$$

$$J_4O_7(OH)_{14} = (OH)_4JO-O-\underset{\displaystyle (OH)_3}{JO}-O-\underset{\displaystyle (OH)_3}{JO}-O-JO(OH)_4$$

$$J_6O_{16}(OH)_{10} = 2J_3O_8(OH)_5 = (OH)_2JO_2-O-\underset{\displaystyle OH}{JO_2}-O-JO_2(OH_2)$$

u. s. w.

In diesen Verbindungen kann man natürlich das Jod nicht mehr einwerthig annehmen, es muss mehrwerthig sein, und zwar leiten sich alle Verbindungen am besten von siebenwerthigem Jod ab. Die gewöhnliche Ueberjodsäure ist also:



J. Thomsen [4]) hat die Wärmemengen bestimmt, welche beim Zusammenbringen einer Lösung von Ueberjodsäure mit gelöstem Kalihydrat entwickelt werden. Bezeichnet man mit n die Anzahl der Molecüle KOH auf ein Mol. JO_6H_5, so sind diese Wärmemengen

[1]) Lautsch. — [2]) Lautsch, von Rammelsberg bezweifelt. — [3]) Rammelsberg. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 2.

n	$(JO_6H_5aq, n\,KOHaq)$
1	5150 Wärmeeinheiten
$^3/_2$	16560 "
2	26590 "
$^5/_2$	28230 "
3	29740 "
5	32040 "

Es steigt also die Wärmeentwickelung rasch, bis die Alkalimenge 2 Mol. beträgt, von da ist die Steigerung aber gering. Es entwickelt nämlich:

das 1.	Mol. Kalihydrat	5150 Wärmeeinheiten
" 2.	" "	21440 "
" 3.	" "	3150 "
" 4. u. 5.	" "	2300 "

Die zwei ersten Molecüle Alkali entwickeln zusammen 26590 Wärmeeinheiten oder pro Molecül Alkali 13295 Wärmeeinheiten. Da nun nach Thomsen's Untersuchungen die Neutralisationswärme für eine grosse Zahl von Säuren (pro Mol. Alkali) 13150 bis 13750 Wärmeeinheiten beträgt, und bei vielen Säuren, nachdem sie mit der zur Bildung der normalen Salze nöthigen Alkalimenge versetzt sind, doch auf einem fernern Zusatz von Alkali eine geringe Wärmeentwickelung eintritt, so schliesst Thomsen, dass von den 5 Wasserstoffatomen des Molecüls der Ueberjodsäure nur 2 als normale basische zu betrachten sind, und die rationelle Formel der Säure

$$JO_4H_3 . O_2H_2$$

ist. Da aber die drei restirenden Wasserstoffatome in vielen Salzen leicht als Wasser austreten, so verdoppelt Thomsen die Formel und schreibt sie[1]:

$$H_4J_2O_9, 3\,H_2O.$$

Er betrachtet darnach die Salze, in welchen die 4 Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind, als normale überjodsaure Salze.

Beinahe alle Ueberjodsäuresalze sind unlöslich oder schwer löslich und lassen sich daher durch Wechselzersetzung erhalten. Sie lösen sich aber meistens in verdünnter Salpetersäure. Die in Wasser löslichen können direct aus der Säure und Base oder deren Kohlensäuresalze dargestellt werden. Sie reagiren sauer und zerfallen bei etwa 300° in Sauerstoff und jodsaures Salz, bei stärkerem Erhitzen entweicht Jod und Sauerstoff und es hinterbleibt Jodmetall oder ein Gemenge von Jodmetall und Oxyd oder Metall. Die metahyperjodsauren Salze zersetzen sich meistens mit explosionsartiger Heftigkeit, während die orthohyperjodsauren Salze der stärkeren Basen Glühhitze vertragen können und sich zum Theil beim Glühen bilden.

Zur Unterscheidung der Ueberjodsäure von der Jodsäure eignet sich am Besten das Verhalten beider gegen Silberlösung. Ueberjodsäure und lösliche Perjodate geben, nach dem Ansäuren mit Salpetersäure, mit

[1]) Auch Rammelsberg gibt der Ueberjodsäure diese Formel.

Silberlösung, einen braunen Niederschlag des normalen Silbersalzes $AgJO_4$, während Jodsäure oder Jodate im gleichen Fall einen weissen Niederschlag von jodsaurem Silber entstehen lassen. Der braune Niederschlag löst sich auf Zusatz von mehr Salpetersäure; ein weisser Rückstand würde auf Silberjodat schliessen lassen.

H. Kämmerer [1]) empfiehlt zur Trennung der beiden Säuren das verschiedene Verhalten ihrer Bariumsalze gegen kohlensaures Ammonium. Das Bariumjodat wird leicht bei der Digestion mit kohlensaurem Ammonium schon bei gewöhnlicher Temperatur in Bariumcarbonat und Ammoniumjodat verwandelt, während das Bariumhyperjodat nicht verändert wird.

Die anderen Sauerstoffverbindungen des Jods. Bei Besprechung der Sauerstoffverbindungen des Chlors haben wir gesehen, dass durch Einwirkung von Chlor oder Chlorwasser auf Quecksilberoxyd unterchlorige Säure entsteht. Nach Angaben von Köne [2]) und von Lippmann [3]) entsteht auf ähnliche Weise auch eine unterjodige Säure. Wird frisch gefälltes Quecksilberoxyd mit einer weingeistigen Jodlösung geschüttelt, so erhält man eine blassgelbe Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren durch eine Schicht Quecksilberoxyd oder Asbest Stärkelösung erst nach einiger Zeit bläut. Dieselbe enthält dann neben Jodquecksilber jodsaures Quecksilber und freies Jod. Nach den oben genannten Chemikern bildet sich zuerst unterjodige Säure und diese zerfällt dann in Jodsäure und Jod:

$$HgO + 2J_2 + H_2O = HgJ_2 + 2HOJ$$
$$5HOJ = HJO_3 + 2H_2O + 2J_2.$$

Nach Schönbein [4]) entsteht auch bei Einwirkung von Jodwasser auf wässeriges Alkali (oder von 1 Atom Jod auf eine concentrirte Lösung von 2 Mol. Kali) anfangs unterjodigsaures Salz. Die betreffende Flüssigkeit hat trotz eines Ueberschusses von Alkali anfangs eine gelbe Farbe, riecht safranartig, entfärbt Jndigolösung und bläut Stärkelösung. Diese Eigenschaften verschwinden allmälig bei gewöhnlicher Temperatur, sogleich beim Kochen, indem jodsaures Salz entsteht. Beim Auflösen von Jod in verdünnter Kalilauge findet nach Berthelot [5]) zunächst eine Temperaturerniedrigung statt, nach einer Minute aber steigt die Temperatur von Neuem und erreicht nach vier bis fünf Minuten ihr Maximum, welche der Anfangstemperatur nahe liegt. Berthelot nimmt an, dass die im ersten Moment stattfindende Wärmeabsorption durch die Bildung eines unterjodigsauren Salzes verursacht wird. Die absorbirte Wärmemenge beträgt pro Molecül Jod der Beobachtung nach 2540 Wärmeeinheiten, ist aber wahrscheinlich in Wirklichkeit grösser.

Nach Andrews und Tait entsteht durch Einwirkung von Ozon auf Jod ein graugelber Körper, welchen einige Chemiker für Unterjodigsäureanhydrid halten.

Eine jodige Säure ist nicht bekannt. Sementini glaubte, dass eine solche Verbindung bei der Destillation von Jod mit chlorsaurem Kalium sich bilde, Wöhler zeigte aber, dass das fragliche Product Chlorjod sei.

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1873, 377. — [2]) Pogg. Ann. 66, 302. — [3]) Compt. rend. 63, 968. Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1874, 1773. — [4]) J. pr. Chem. 84, 385. [5]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 900.

Von allen niedern Oxydationsstufen des Jods scheint die Existenz einer Unterjodsäure am sichersten zu sein. Diese Verbindung J_2O_4 wurde von Millon[1]) zuerst dargestellt. Man reibt nach ihm völlig trockenes, fein zertheiltes Jod mit dem 10- bis 12 fachen Gewicht Salpetersäure von mindestens 1·486 specif. Gewicht zusammen und erneuert die Säure so lange, bis das Jod vollständig in ein voluminöses, gelbes Pulver verwandelt ist. Man giesst dann die überschüssige Säure ab, lässt das Pulver auf einen mit Asbest verstopften Trichter abtropfen und bringt es zuerst auf einen trocknen Ziegelstein, dann über Kalkhydrat unter eine Glasglocke. Zur Entfernung von Jodsäure und Jod wäscht man zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist. Kämmerer stellt die Unterjodsäure durch Erhitzen der vorhin besprochenen Nitrojodsäure $J_2O_4(NO)_2$ im Kohlensäurestrom dar, wobei diese in Unterjodsäure und Stickoxyd zerfällt. Auch durch Erhitzen von 1 Thl. Jodsäure mit 5 Thln. Vitriolöl entsteht nach Millon die Unterjodsäure.

Die Verbindung hält sich in trockener und feuchter Luft unverändert, zerfällt beim Erhitzen auf 170 bis 180° C. in Jod und Jodsäure, wird von kaltem Wasser nicht gelöst, durch kochendes Wasser zersetzt. Alkohol wirkt nicht darauf. Salpetersäure damit erwärmt, gibt Jodsäure, unter Freiwerden von Jod. Heisse Schwefelsäure wirkt lösend und aus der Lösung krystallisirt eine Verbindung: $2H_2SO_4 + J_2O_4$. Salzsäure bildet damit Chlorjod unter Entwickelung von Chlor. Wässerige Alkalilösungen veranlassen die Entstehung von Jodsäursalzen, aber alkoholische Lösungen der Alkalien geben damit ziegelrothe, äusserst leicht zersetzbare Verbindungen, die schnell von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet werden müssen.

Ausser den angegebenen Jodsauerstoffverbindungen beschreibt Millon[2]) noch eine Jodunterjodsäure $J_{10}O_{19}$ und Kämmerer[3]) eine Jodojodsäure J_3O_{13}, welche aber beide wahrscheinlich nur Gemische sind.

[1]) J. pr. Chem. 34, 319 und 337. — [2]) Millon, J. pr. Chem. 34, 336; Ann. chim. phys. (3) 12, 345 und 353. — [3]) Kämmerer, J. pr. Chem. 83, 81.

Fluor.

Literatur: Scheele, Opusc. **21**, 1 u. 242; Crell. chem. J. **2**, 192. — Wiegleb, Crell. N. Entdeck. **1**, 3. — Buchholz, Crell. N. Entdeck. **3**, 50. — Gay-Lussac und Thénard, Ann. chim. phys. **69**, 204. — H. Davy, Phil. Transact. 1809; Gilb, Ann. **35**, 452; Phil. Transact. 1813, 263. — J. Davy, Phil. Transact. 1812, 352; Ann. chim. phys. **86**, 178. — Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 1 und 169; **2**, 111; **4**, 1 und 117. — O. Unverdorben, N. Journ. f. Pharm. von Trommsdorf **9**, 1, 22. — E. Fremy, Ann. chim. phys. (3) **47**, 5. — Nicklès, Compt. rend. **43**, 885; **44**, 679 und 783; **45**, 331; Ann. chim. phys. (3) **53**, 433. — Pfaundler, Wien. Acad. Ber. **46**, 258. — Gore, Chem. Soc. J. (2) **7**, 368.

Zeichen: Fl. Atomgewicht = 19, Moleculargewicht $(Fl)_2$ = 38. — Specif. Gewicht (ber.) = 1·3159 (Luft = 1). — Volumgewicht = 19.

Im Jahre 1670 bemerkte Schwankhardt in Nürnberg, dass man mittelst Schwefelsäure (Vitriolöl) und des Minerals Flussspath in Glas ätzen könne. Scheele, welcher sich 1771 mit einer Untersuchung über den Flussspath beschäftigte, fand, dass diese Wirkung von einer eigenthümlichen Säure herrühre, die aus demselben durch die Schwefelsäure frei gemacht wird. Als man später, nach Lavoisier, alle Säuren für Sauerstoffverbindungen hielt, versuchten Gay-Lussac und Thénard (1810) das Radical der Flusssäure, das mit dem Sauerstoff verbundene Element abzuscheiden, aber ohne Erfolg. Einige Jahre darauf sprach Ampère die Ansicht aus, die Flusssäure sei als eine der Chlorwasserstoffsäure analoge Wasserstoffsäure anzusehen und seit dieser Zeit wird in der Säure ein dem Chlor ähnliches Element angenommen, das man Fluor genannt hat (von *Spathum fluoricum*, Flussspath). Ampère brachte übrigens für das Element den Namen Phtor, als kürzer, in Vorschlag, abgeleitet von φϑόριος, zerstörend, und Bezug habend auf die ätzende Wirkung der Flusssäure, der Fluorwasserstoffsäure.

Der Flussspath ist Fluorcalcium: $CaFl_2$, er findet sich ziemlich häufig und sehr rein in der Natur, er bildet deshalb gewöhnlich den Ausgangspunkt zur Darstellung der Fluorverbindungen. Ausser ihm ist als fluorhaltiges Mineral besonders noch der Kryolith bemerkenswerth, die Verbindung von Fluornatrium und Fluoraluminium: $AlFl_3$, $3NaFl$. Kleinere Mengen von Fluorverbindungen kommen in verschiedenen Mineralien vor,

so in dem Apatit [1]), dem phosphorsauren Calcium der ältesten Formation, und in den daraus entstandenen Phosphoriten (Phosphorit, Sombrerit, Staffelit, in den Coprolithen). In den Knochen und namentlich in dem Email der Zähne ist Fluorcalcium schon vor längerer Zeit nachgewiesen worden, es musste also in den Pflanzen [2]) enthalten sein und in der Milch, dem Typus der Nahrungsmittel, dem Gemische von Allem, was der Körper der Säugethiere zur Ernährung bedarf, und Wilson [3]) hat es darin gefunden. Ebenso ist es im Blute und namentlich im Gehirn nachgewiesen (Horsford) [4]). Auch in dem Meerwasser ist es vorhanden, ja wahrscheinlich in jedem Wasser. Nicklès [5]) fand Fluor im Trinkwasser, im Wasser des Rheines und der Seine. Mène [6]) im Wasser der Rhone, Saône und Loire. Das Fluor ist gewiss eben so verbreitet, wie Chlor, Brom, Jod, aber es lässt sich weniger leicht als diese erkennen und nachweisen.

Das Fluor ist dadurch von besonderem Interesse, dass man es im freien, isolirtem Zustande nicht, oder doch so gut wie nicht kennt. An der Existenz desselben darf man deshalb nicht zweifeln; der Flussspath enthält bestimmt ein von den anderen bekannten Elementen verschiedenes Element, das man eben Fluor genannt hat und so sind viele andere Verbindungen des Elements sehr gut gekannt. Die Versuche, es aus seinen Verbindungen abzuscheiden und frei zu erhalten, scheitern an der grossen Neigung desselben, sogleich wieder Verbindungen einzugehen. Begreiflich haben sich sehr viele Chemiker mit seiner Darstellung beschäftigt. Alle fanden, dass es ein Gas sei und dass es das Wasser sehr energisch zersetze, den Sauerstoff desselben deplacire, mit dem Wasserstoff Fluorwasserstoffsäure bilde. Jedenfalls muss also bei den Versuchen, es abzuscheiden, Feuchtigkeit ausgeschlossen sein. Es ist auch wahrscheinlich, dass es sich mit allen Metallen direct verbindet, bei Temperaturen, welche das Bestehen des betreffenden Fluormetalls zulassen. Ob es aber zersetzend auf Glas wirkt oder nicht, ob also Glasgefässe bei seiner Darstellung anwendbar sind oder nicht, darüber sind die Angaben ganz widersprechend.

Schon Davy [7]) versuchte das Fluor abzuscheiden. Er leitete über Fluorsilber: $AgFl$, das sich in einer Glasröhre befand, bei höherer Temperatur einen Strom Chlorgas. Es entstand Chlorsilber, es musste also Fluor aus dem Fluorsilber freigeworden sein, aber er erhielt nur Sauerstoffgas, indem das Fluor, wie er meinte, an den Kiesel und das Natrium des Glases getreten war, den Sauerstoff der Kieselsäure und des Natrons des Glases deplacirt hatte. Möglich indess, dass sich, in Folge des Vorhandenseins von Feuchtigkeit im Fluorsilber und Chlorgase, Fluorwasserstoffsäure durch Zersetzung des Wassers gebildet hatte und diese auf das Glas zersetzend wirkte. Als Davy den Versuch in einem Platingefässe wieder-

[1]) Ausserdem im Fluocerit (Fluorcalciumcerium), Yttrocerit (Fluoryttrium), Wagnerit, Amblygonit, Triplit, Wawellit; ausserdem mit Silicat verbunden im Topas, Lepidolit, Chondrodit, Leukophan, Magnesia- und Kaliglimmer, Amphibol, Amiant, Pyrochlor, Apophyllit und Karpholith. Auch im Feldspath (Breithaupt und Harkort, Pogg. Ann. **9**, 179) und im Arragonit und Kalkspath (G. Jenzsch, Pogg. Ann. **96**, 145) ist Fluor enthalten. — [2]) Salm Horstmar fand Fluor in der Asche von *Lycopodium complanatum* (0·4 Proc. der Asche), Wilson in der von *Equisetum limosum*, *Bambusa arundinacea*, in Holzkohle, Steinkohle, Gerstenstroh und Ryegras. — [3]) Chem. Gaz. 1850, 366. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **139**, 202. — [5]) J. Pharm. (3) **38**, 182. — [6]) Compt. rend. **50**, 731. — [7]) Gilb. Ann. **35**, 452.

holte, zeigte sich das Metall mit Fluorplatin bedeckt. Später empfahl er Gefässe von Flussspath zur Darstellung des Fluors.

Baudrimont [1]), welcher bei seinen Versuchen zur Abscheidung des Fluors ein Gas erhielt, das nicht auf Glas wirkte und das er für Fluorgas nahm, erhitzte dann ein Gemisch von Flussspath, Braunstein und Schwefelsäure in einer Glasröhre, schlug also denselben Weg ein, welcher zu Chlor, Brom und Jod führt. Das auftretende Gas war, nach ihm, ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäuregas, Fluorkieselgas und Fluorgas, die er nicht trennte. Er beschreibt das Fluor als ein gelbbraunes Gas, vom Geruch nach Chlor und gebranntem Zucker, das bleichend wirke, Glas nicht angreife, aber sich direct mit Gold verbinde. Das Gas war wohl jedenfalls Chlor, welches einem Chlormetallgehalt des Flussspaths entstammte.

Die Gebrüder Knox [2]) führten den Vorschlag Davy's aus, Gefässe von Flussspath zur Darstellung des Fluors zu benutzen. Der Flussspath lässt sich bohren, drechseln, überhaupt zu Gefässen verarbeiten, und da er eine Fluorverbindung ist, so kann begreiflich Fluor nicht auf denselben wirken. Sie brachten in ein Gefäss aus Flussspath, das mit einer Platte aus demselben Material verschlossen werden konnte, trocknes Fluorquecksilber, leiteten dann trocknes Chlorgas in dasselbe, legten die Platte auf und erhitzten den Boden des Gefässes. Es entstand Quecksilberchlorür und das Gefäss enthielt ein gelbgrünes Gas, das an der Luft keine Nebel bildete, also frei war von Fluorwasserstoffsäuregas und das doch eine aufgelegte Glasplatte stark angriff. Danach würde also das Fluor selbst schon zersetzend auf das Glas einwirken [3]). Später versuchte S. J. Knox [4]) die Zerlegung der Fluorwasserstoffsäure und des Fluorbleies durch eine galvanische Batterie. Es resultirte ein farbloses, nicht bleichendes, auch nicht auf Gold und Platin wirkendes Gas, das also wahrscheinlich kein Fluorgas war.

Auch Louyet [5]) versuchte die Zersetzung von Fluormetallen, namentlich von Fluorquecksilber durch Chlorgas in einem passenden Gefässe aus Fluorcalcium. Nachdem das Fluormetall in das Gefäss gebracht, dies dann mit Chlorgas gefüllt und mit einem Stöpsel aus Flussspath verschlossen worden war, wurde die Zersetzung durch viertelstündiges Erhitzen bewerkstelligt. Den gasförmigen Inhalt liess er dann in kleine Gefässe aus Flussspath treten. Diese bestanden aus vierseitigen, 8 cm hohen, 4 cm dicken Stücken Flussspath, in welche eine cylindrische, 2 cm weite Höhlung ausgebohrt war. In diese Höhlung passte genau ein Cylinder von Flussspath, so dass er dieselbe ganz ausfüllte. An zwei gegenüberstehenden Seiten der Gefässe befanden sich Oeffnungen mit eingekitteten durchsichtigen Flussspathplatten, um die Beschaffenheit des Inhalts beobachten zu können. Die Füllung der Gefässe wurde auf die Weise bewerkstelligt, dass er dieselben auf die Mündung des Entwickelungsgefässes stellte und den Cylinder in dies fallen liess, wo dann ein gleiches Volumen des gasförmigen Inhalts dafür eintrat. Die Gefässe wurden dann mit einer Flussspathplatte verschlossen. Das erhaltene Gas war farblos, von eigenthümlichem Geruche, bleichte nicht, griff Glas nicht oder doch nur schwach

[1]) J. pr. Chem. 7, 447. — [2]) J. pr. Chem. 9, 118. — [3]) Finkener gibt an, dass Fluorquecksilber nicht wasserfrei sei. J. prakt. Chem. 89, 143. — [4]) J. prakt. Chem. 20, 172. — [5]) Pharm. Centralbl. 1847, 321.

an, zersetzte aber das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und verband sich mit allen Metallen, Gold und Platin ausgenommen.

Kämmerer[1]) liess in einer luftleer gemachten zugeschmolzenen Glasröhre bei einer Temperatur von 70 bis 80° C. Jod auf wasserfreies Fluorsilber 24 Stunden lang einwirken. Das Jod war dann vollständig verschwunden, der gasförmige Inhalt der Röhre farblos. Das in eine Röhre über Quecksilber gebrachte Gas, nach Kämmerer Fluorgas, wurde von einer Kalihydratkugel vollständig absorbirt und es zeigte sich, dass der in Folge der Bildung von Fluorkalium aus dem Kali deplacirte Sauerstoff zur Bildung von Kaliumsuperoxyd verwandt worden war. Danach verbindet sich Fluorgas nicht direct mit Quecksilber, was allerdings auffallend erscheint.

Phipson[2]) beschreibt das Fluorgas als ein farbloses, nach Austern riechendes, bleichendes Gas, das ohne Wirkung auf Glas sei, aber das Wasser rasch zersetze. Es soll auftreten, wenn man ein Gemisch von Flussspath, übermangansaurem Kalium und Schwefelsäure vorsichtig erhitzt, eben so beim Erhitzen eines Gemenges von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure. Wird in eine Lösung von Fluorsilber Chlorgas geleitet, so scheidet sich, nach Phipson, ein Gemenge von Fluorsilber (?) und Chlorsilber ab und aus der Flüssigkeit entwickelt sich Sauerstoffgas, in Folge der Wirkung des freigemachten Fluors auf das Wasser[3]).

Prat[4]) will durch Erhitzen von 1 Thl. Fluorkalium mit 2 Thln. Braunstein und 5 Thln. Kalisalpeter in Platingefässen ein Gemenge von Sauerstoff und Fluor erhalten haben, aus welchem er durch Baryt den Sauerstoff zu entfernen vorschlägt. Das Fluor soll nach ihm ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas sein, das die Nasenschleimhaut, aber nicht die Athmungsorgane angreife. Es bilde an der Luft Nebel, zerstöre organische Stoffe, wirke daher bleichend, zersetze das Wasser und die Wasserstoffsäuren in Folge seines grossen Vereinigungsstrebens zum Wasserstoff. Es verbinde sich direct mit den meisten Metallen, namentlich auch mit Quecksilber und Silber, auch mit Kiesel und Bor, wirke aber nicht auf Kieselsäure und Silicate, könne daher, bei völligem Ausschluss von Feuchtigkeit, in Glasgefässen aufbewahrt werden. Cillis[5]) konnte nach der Vorschrift von Prat nur Sauerstoff erhalten, im Rückstand blieb unveränderter Flussspath.

Fremy gibt an, durch Einwirkung von Sauerstoffgas und von Chlorgas auf Fluorcalcium, das in einer Platinröhre zum starken Glühen erhitzt war, ein Gas erhalten zu haben, das von Kalilauge absorbirt wurde und Glas heftig angriff und ein eben solches Gas lieferte ihm die Zersetzung des in einer Platinretorte schmelzenden Fluorkaliums durch eine galvanische Batterie. Das Gas schied Jod aus Jodmetallen ab und zersetzte das Wasser. Die Möglichkeit, in Platinapparaten freies Fluor auf angegebene Weise zu erhalten, ist darin begründet, dass Fluorplatin bei Glühhitze zersetzt wird, also dabei nicht dauerd entstehen kann; aber das Platin wird sehr bald zerstört.

Nach Reinsch[6]) erhält man Sauerstoff und Fluor durch Erhitzen

[1]) J. prakt. Chem. **85**, 457. — [2]) J. prakt. Chem. **88**, 63. — [3]) Vergleiche ferner Pfaundler, J. prakt. Chem. **89**, 142 und Kämmerer, ebendaselbst **90**, 191. — [4]) Compt. rend. **64**, 345, 511. — [5]) Zeitschr. Chem. (2) **4**, 660. — [6]) N. Jahrb. Pharm. **12**, 1.

von Kryolith mit Bleisuperoxyd und gesättigtem pyroschwefelsaurem Kalium ($S_2O_7K_2$) in Glasgefässen, als ein farbloses, bleichendes, nach salpetriger Säure riechendes Gas, welches von Wasser wenig verschluckt wird.

Gore liess trocknes Chlorgas auf Fluorsilber einwirken. In Platingefässen ging die Einwirkung bei Rothgluht nach der Gleichung vor sich:

$$4\,AgFl + 4\,Cl + Pt = PtFl_4,\ 4\,AgFl.$$

Es bildet sich also eine Doppelverbindung von Fluorplatin und Fluorsilber. Ganz ähnlich verhalten sich Gefässe von Gold; Gefässe von Flussspath, Kryolith u. s. w. vermögen geschmolzenes Fluorsilber nicht zurückzuhalten; bei gewöhnlicher Temperatur (15·5°) wurde das Fluorsilber von Chlor in 38 Tagen nur wenig angegriffen und ebenso wenig bei 110° in 5 Tagen. Bei Einwirkung von Chlor oder Jod auf erhitztes Fluorsilber, in Gefässen von gereinigtem Graphit bildete sich Chlor- oder Jodsilber und Fluorkohlenstoff. Bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf eine wässerige Lösung von Fluorsilber bildeten sich chlorsaures Silber, Chlorsilber und Fluorwasserstoff.

Wie schon oben gesagt ist, wird das Fluor den Halogenen zugezählt. Seine Verbindung mit Wasserstoff, die Fluorwasserstoffsäure, ist in der That das Analogon der Chlorwasserstoffsäure, sie ist besonders durch die zerstörende Wirkung auf Glas charakterisirt. Die Verbindungen mit den Metallen, die Fluoride, sind Haloidsalze; Schwefelsäure entwickelt aus ihnen Fluorwasserstoffsäure. Die Fluoride der Alkalimetalle sind leicht löslich in Wasser, die der meisten anderen Metalle unlöslich oder schwerlöslich, aber man merke, dass Fluorsilber leicht löslich, selbst zerfliesslich ist, während Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber unlöslich sind, und dass Fluorcalcium unlöslich ist, während Chlorcalcium, Bromcalcium, Jodcalcium sehr löslich, sogar zerfliesslich sind. Dadurch entfernt sich das Fluor schon bedeutend von den anderen Halogenen. Dass die Fluormetalle nicht Sauerstoffverbindungen seien, wie man wohl glaubte, dafür spricht besonders die oben erwähnte, von Fremy ausgeführte Zersetzung des Fluorcalciums durch Sauerstoff.

Das Licht des in Fluorsilicium- und Fluorborgas überschlagenden elektrischen Funkens zeigt nach Seguin [1]) bei der spectroskopischen Untersuchung eine blaue Linie, welche er als dem Fluor zugehörig betrachtet. Nach Salet [2]) kommen dem Fluor drei Linien zu, von welchen die erste in drei feinere Linien zerfällt. $Fl\alpha$ hat eine Wellenlänge $= 6920$ bis 6780, $Fl\beta = 6400$, $Fl\gamma = 6230$.

Das Atomgewicht des Fluors findet sich aus der ermittelten Zusammensetzung eines Fluormetalls. Meistens ist als Fluormetall das Fluorcalcium, der Flussspath, gewählt worden. Es gibt, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, schwefelsaures Calcium, aus welchem sich die Menge des Calciums berechnen lässt. Alle Chemiker stimmen aber darin überein, dass die Zersetzung äusserst schwierig vollständig erfolge. Louyet [3]) erhielt aus 100 Fluorcalcium im Mittel 174·36 schwefelsaures Calcium. Nach der Formel: $CaSO_4$, und wenn $Ca = 40$, $S = 32$, $O = 16$ ist das Moleculargewicht des schwefelsauren Calciums 136 und

[1]) Compt. rend. 54, 933. — [2]) Ann. chim. phys. (4) 28, 34. — [3]) J. pr. Chem. 47, 104. Die von Louyet gefundenen Zahlen sind 19·19 und 18·99.

sind also in 174·36 Gewichtstheilen 51·28 Gewichtstheile Calcium enthalten. 100 Fluorcalcium bestehen daher, nach Louyet's Versuchen, aus 51·28 Calcium und 48·72 Fluor. Auf 40 Calcium (1 Atom) kommen 38 Fluor, die Hälfte davon 19, repräsentirt also das Atomgewicht des Fluors, wenn das Fluorcalcium die Formel: $CaFl_2$, erhält. — Auch Dumas [1]) kam durch die Analyse des Fluorcalciums, Fluornatriums und Fluorkaliums zu der Zahl 19 (18·96), ebenso de Luca [2]) (18·96) durch die Analyse des Fluorcalciums.

Das Fluor wird in seinen meisten Verbindungen als einwerthig angenommen. Blomstrand [3]) verdoppelt das Atomgewicht desselben (Fl = 38) und betrachtet es, gestützt auf die sauren Salze der Fluorwasserstoffsäure (siehe dieselben), als zweiwerthig und als Uebergangsglied zwischen den Halogenen und den Elementen der Sauerstoff- oder Schwefelgruppe.

Zur Erkennung und Bestimmung des Fluors. — Zur Erkennung des Fluors in den Fluormetallen wird stets die glasätzende Wirkung der Fluorwasserstoffsäure benutzt, welche Säure bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Fluormetalle auftritt. Man rührt die auf Fluor zu untersuchende Substanz, fein gepulvert, in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure an, bedeckt den Tiegel mit einer Glasplatte, die mit Wasser oder mit Aetzgrund dünn überzogen ist [3]), in welche man einige Züge gravirt hat und lässt die gravirte Platte längere Zeit, bis zu 12 Stunden, auf dem Tiegel, dessen Boden man von Zeit zu Zeit mit einer sehr kleinen Flamme erwärmen kann. Enthielt die Substanz Fluor, so zeigen sich die gravirten Züge auf der Glasplatte vertieft, nachdem man den Wachsüberzug mit warmem Terpentinöl und Fliesspapier entfernt hat. War die Menge des Fluors sehr klein, so ist die Aetzung nicht sogleich zu erkennen, sie wird aber sichtbar, wenn man das Glas anhaucht. Auf diese Weise lässt sich das Fluor in vielen fluorhaltigen Mineralien, in dem Email der Zähne, den Knochen, dem Sinter der Mineralwässer u. s. w. erkennen. Enthalten die zu prüfenden Substanzen Verbindungen, welche von Essigsäure gelöst werden, so kann man diese vorher durch verdünnte Essigsäure ausziehen und so die Fluorverbindung gleichsam concentriren (Knochen, Sinter). Erhitzt man die auf Fluor zu prüfende Substanz, mit zweifach-schwefelsaurem Kalium gemengt, in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre sehr stark, am besten mittelst des Gasgebläses, so wird das Innere der Röhre angeätzt.

Das Vorkommen relativ grösserer Mengen von Kieselsäure (Silicaten) neben Fluor in den zu prüfenden Substanzen, verhindert die eben beschriebene Reaction, weil dann die durch die Schwefelsäure entwickelte Fluorwasserstoffsäure mit der Kieselsäure sich zu Wasser und Fluorkiesel umsetzt, weil dann also nicht Fluorwasserstoffsäuregas, sondern Fluorkieselgas auftritt, das nicht glasätzend wirkt. Beim Vorhandensein nicht zu grosser Mengen von Kieselsäure (Silicaten) zeigt sich indess meistens eine Spur von Aetzung, die aber oft erst beim Anhauchen des Glases sichtbar wird. Liegt eine ausreichende Menge der zu prüfenden Substanz vor, so kann man diese, mit Schwefelsäure übergossen, in einem kleinen

[1]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 28. — [2]) J. pr. Chem. **85**, 254. — [3]) Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869, 210 und 341. — [4]) Weisses Wachs wird auf der hinreichend, nämlich bis zum Schmelzen des Wachses, erwärmten Platte gleichmässig verbreitet. Ueber Aetzgrund siehe bei Fluorwasserstoffsäure.

Gasentwickelungsapparate erhitzen (eine Glasröhre ist dazu geeignet, wie z. B. die Seite 140, Fig. 94 abgebildete) und das auftretende Gas in Wasser leiten, in welchem dann Kieselfluorwasserstoffsäure entsteht, bei nicht zu kleinen Mengen von Fluorkiesel unter Ausscheidung von gallertartiger Kieselsäure. Die Flüssigkeit, auf einem Uhrglase verdampft, greift Glas an und gibt, eingedampft mit Kaliumsalzen und Bariumsalzen, einen Niederschlag (siehe Kieselfluorwasserstoffsäure).

Sehr kleine Mengen von Fluor in Silicaten lassen sich auf folgende Weise erkennen. Man schiebt in eine an beiden Seiten offene Glasröhre ein rinnenförmig, fast cylindrisch gebogenes Stück Platinblech so ein, dass die Hälfte desselben sich ausserhalb der Röhre befindet, und erhitzt die auf das Blech gebrachte Substanz mit der Löthrohrflamme so, dass die flüchtigen Producte in die Glasröhre getrieben werden. Das Innere der Röhre zeigt sich dann geätzt, besonders da, wo Tropfen Feuchtigkeit eingetrocknet sind (Smithson). H. Rose empfiehlt, die Substanz für diesen Versuch mit geschmolzenem Phosphorsalze zu mengen. Es mag noch bemerkt werden, dass Fluorwasserstoffsäure den rothen Farbstoff des Fernambuckholzes gelb färbt, dass man bei den beschriebenen Versuchen zur Auffindung des Fluors in die Glasröhre einen Streifen mit Fernambuckabkochung getränktes Papier einschieben kann.

Die quantitative Bestimmung des Fluors hat oft sehr grosse Schwierigkeiten. Aus Lösungen von Fluormetallen, z. B. Fluorkalium und Fluornatrium, oder von Fluorwasserstoffsäure, wird das Fluor als Fluorcalcium durch Chlorcalcium oder salpetersaures Calcium gefällt. Sind die Lösungen sauer, so darf man sie nicht mit Ammoniak neutralisiren, sondern man muss dazu kohlensaures Natrium anwenden und dem Niederschlage nach dem Glühen das beigemengte kohlensaure Calcium durch Essigsäure entziehen. Enthalten die Lösungen noch Metallsalze anderer Säuren, so versetzt man mit kohlensaurem Natrium im Ueberschuss, erhitzt bis zum Kochen (wenn Ammoniumsalze da waren, bis zum Verschwinden des Geruchs nach Ammoniak), filtrirt von dem etwa entstandenen Niederschlag ab und verfährt mit dem Filtrat wie vorher. Der Niederschlag muss immer auf einen etwaigen Gehalt an Fluor geprüft werden. Reagiren die Lösungen neutral, so erhitzt man zum Sieden und fällt durch Chlorcalcium reines Fluorcalcium, welches nach dem Auswaschen getrocknet, geglüht und gewogen wird.

Unlösliche Fluoride pflegt man durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zu zerlegen und so eine Lösung darzustellen, welche Fluorkalium oder Fluornatrium enthält. Fluorcalcium wird auf diese Weise nur bei Zusatz von Kieselsäure vollständig zersetzt; aus der Lösung fällt man dann zunächst die noch vorhandene Kieselsäure durch kohlensaures Ammonium und hierauf das Fluor durch ein Kalksalz als Fluorcalcium. So operirt man auch bei der qualitativen Untersuchung auf Fluor, wenn Substanzen vorliegen, die durch concentrirte Schwefelsäure nicht zerlegt werden. In dem Niederschlage (Fluorcalcium) wird dann das Vorhandensein von Fluor constatirt. In vielen Fällen wird begreiflich das Fluor aus dem Verluste bestimmt. So z. B. indem man in einem geeigneten Apparat eine gewogene Menge Substanz mit fein gepulvertem Quarze und Schwefelsäure erwärmt und den Gewichtsverlust bestimmt. Es entweicht dann alles Fluor als Kieselfluor $SiFl_4$:

$$SiO_2 + 2\,CaFl_2 + 2\,H_2SO_4 = SiFl_4 + 2\,CaSO_4 + 2\,H_2O.$$

Ein Entweichen von Wasserdampf wird durch ein Chlorcalciumrohr verhindert (Wöhler). Die beste und in manchen Fällen allein anwend-

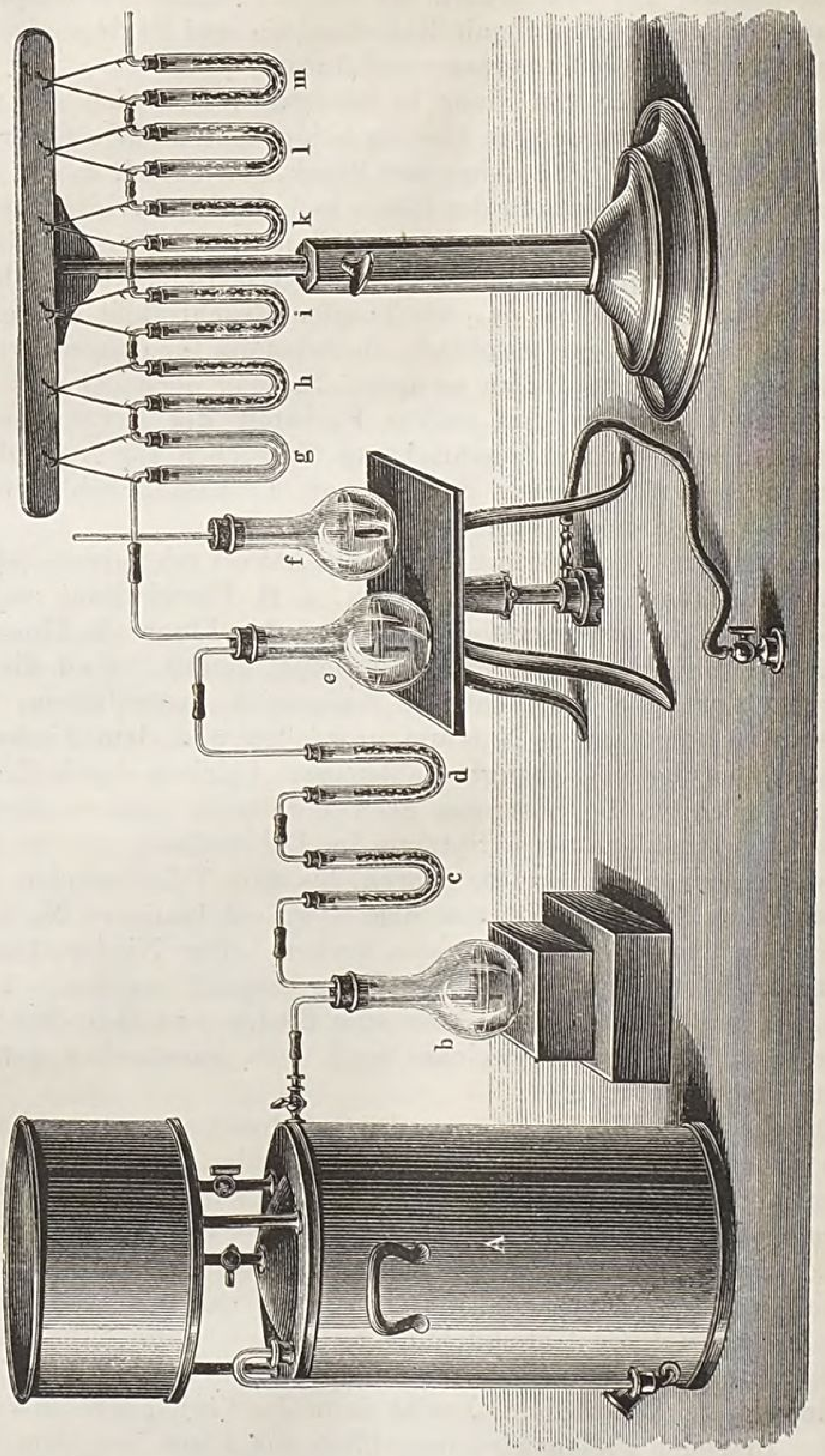


Fig. 181.

bare Methode ist jedoch die von Fresenius angegebene, welche auf Absorption von entweichendem Kieselfluor und directem Wägen desselben beruht. Sie gibt aber nur bei genauer Einhaltung aller ermittelten und

in folgenden beschriebenen Bedingungen genaue Resultate. Die aufs feinste zerriebene Fluorverbindung, welche frei von kohlensauren Salzen sein muss, wird mit 10 bis 15 Thln. freiem, an der Luft stark ausgeglühtem Quarzpulver gemischt und in den Kolben *e* (Fig. 181) mit 40 bis 50 Thln. reiner, concentrirter Schwefelsäure übergossen. Der Kolben *e* (von etwa 250 cbcm Inhalt) steht einerseits mit dem Gasometer *A*, anderseits mit einem System von Absorptionsröhren in Verbindung. *A* enthält im Freien eingefüllte atmosphärische Luft, welche beim Passiren durch *b* (concentrirte Schwefelsäure), *c* (Natronkalk zwischen Baumwollenpfropfen) und *d* (mit Schwefelsäure befeuchtete Glasstücke) von Kohlensäure und Feuchtigkeit völlig befreit wird. Man lässt nun einen mässigen Luftstrom durch den, wie vorher angegeben, beschickten Kolben *e* hindurchgehen und erhitzt unter öfterem Umschütteln allmälig bis auf 150 bis 160⁰. Die Temperatur erkennt man an dem Thermometer des Kolbens *f*, welcher bis zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist. *e*, und *f* müssen, damit dies Thermometer die Temperatur auch von *e* anzeigt, gleich weit von dem erhitzten Mittelpunkte der Eisenplatte entfernt sein. Das sich entwickelnde Kieselfluorgas passirt zuerst das leere U-förmige Rohr *g*, dann das U-Rohr *h*, welches in dem dem Gasstrome zugewandten Schenkel geschmolzenes Chlorcalcium, in dem anderen Schenkel wasserfreien Kupfervitriol (S. 97) enthält, in welchen beiden mitgerissene Schwefelsäure und ausgetriebene Salzsäure zurückgehalten werden, und gelangt dann in die gewogenen Absorptionsapparate *i*, *k*, und *l*. *i* enthält in dem dem Gasstrome zugewandten Schenkel zwischen Baumwollenpfropfen mit Wasser befeuchteten Bimsstein, in der unteren Biegung und der Hälfte des anderen Schenkels Natronkalk, im oberen Theile des zweiten Schenkels zwischen Baumwollenpfropfen Chlorcalcium. Das Rohr wiegt etwa 40 bis 50 g. Das Rohr *k* ist halb mit Natronkalk, halb mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt, *l* enthält in der unteren Biegung mit concentrirter Schwefelsäure benetzte Glasstückchen zur Aufnahme des durch die bedeutende Menge schwefelsäuretrockne Luft aus den Absorptionsröhren entführten kleinen Wasserquantums. Man erhitzt den Kolben *e* so lange, bis sich die Gasblasen am Flüssigkeitsrande (welche man durch Umschwenken zum Verschwinden bringt) sich nicht mehr erneuern, was, wenn nicht zu grosse Mengen Substanz angewandt waren, in einer Stunde der Fall zu sein pflegt, wägt die Röhren *i*, *k* und *l*, während man *h* mit *m* verbindet, fügt die Röhren noch einmal ein, und wägt nach einiger Zeit wieder. Ist das Gewicht der Röhren constant, so ist der Versuch beendigt. Die Zunahme der Absorptionsrohre ist Kieselfluor $SiFl_4$. Wegen Spuren von gebildeter Kohlensäure und schwefliger Säure zieht man für jede Stunde, während welcher Luft durchgeleitet wurde, 0·001 g von der Gewichtszunahme der Absorptionsröhren ab.

Es fehlen unter den Verbindungen des Fluors alle die, den Verbindungen der übrigen Halogene (Chlor, Brom, Jod) entsprechenden Verbindungen, welche nur bei der Einwirkung der freien Halogene auf andere Körper entstehen; sie fehlen, weil uns das Fluor im freien Zustande nicht, oder doch nicht in grösserer Menge zu Gebote steht. Es ist daher keine einzige Sauerstoffverbindung (Sauerstoffsäure) des Fluors gekannt. Man erinnere sich, dass unterchlorige Säure und Chlorsäure bei der Einwirkung von Chlor auf Sauerstoffbasen gebildet werden und dass die übrigen Säuren

des Chlors aus dem chlorsauren Kalium erhalten werden. Mit Wasserstoff gibt das Fluor die der Chlorwasserstoffsäure entsprechende Fluorwasserstoffsäure, welche, wie jene, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Fluormetall zu erhalten ist. Die Fluorwasserstoffsäure dient dann als Ausgangspunkt für die Bereitung der Fluormetalle und mancher anderer Verbindungen des Fluors.

Fluor und Wasserstoff.

Fluorwasserstoff.

Formel: HFl. — Moleculargewicht = 20. — Specifisches Gewicht = 0·6926 (Luft = 1). — Volumgewicht = 10 (H = 1). — In 100: H = 5, Fl = 95.

Das Historische über diese Säure, welche durch ihre Eigenschaft, das Glas zu ätzen, von grossem Interesse ist, wurde schon oben Seite 498 im Allgemeinen mitgetheilt. Schwankhardt beobachtete im Jahre 1670, dass man mittelst Flussspath und Schwefelsäure in Glas ätzen könne. Im Jahre 1771 erkannte Scheele, dass diese Wirkung einer besonderen, aus dem Flussspathe entwickelten Säure zukomme, die er Flussspathsäure nannte. Wenzel stellte zuerst die reinere Säure dar, indem er geeignete Metallgefässe benutzte, denn die von Scheele erhaltene Säure war grösstentheils Kieselflusssäure, da er in Glasgefässen operirte. Die Eigenschaften der Säure wurden von Gay-Lussac und Thénard (1810) genau studirt, aber man hielt die Säure für eine Sauerstoffsäure. Die Ansicht, dass sie eine Wasserstoffsäure sei, sprach zuerst Ampère aus, und diese Ansicht hat jetzt allgemeine Geltung.

Die Fluorwasserstoffsäure ist ein farbloses ätzend saures Gas, das von Wasser in sehr bedeutender Menge aufgenommen wird, dem Chlorwasserstoffsäuregas sehr gleicht. Das übliche Verfahren, die Säure zu erhalten, ist, Flussspath mit concentrirter Schwefelsäure zu erhitzen. Die Wirkung des Schwefelsäurehydrats auf das Fluorcalcium ist gleich der Wirkung dieser Säure auf Chlornatrium, wobei Chlorwasserstoffsäure resultirt:

$$H_2SO_4 + CaFl_2 = CaSO_4 + 2\,HFl.$$

Wasserstoff und Calcium tauschen ihre Plätze gegenseitig aus, so dass Calciumsulfat und Fluorwasserstoff entstehen. Schwefelsäureanhydrid ist nach Untersuchungen von Kuhlmann ohne Wirkung auf Flussspath.

Da die Fluorwasserstoffsäure oder Flusssäure, wie sie gewöhnlich genannt wird, das Glas angreift, zerstört, so kann die Zersetzung des Flussspaths durch Schwefelsäure nicht in Glasgefässen ausgeführt und die Säure nicht in Glas aufgefangen und aufbewahrt werden. Man muss Gefässe von Platin oder Blei anwenden. Auf Platin übt die Säure keine Wirkung aus, auf Blei nur eine geringe, weil Fluorblei unlöslich ist, weil also sogleich ein schützender Ueberzug auf dem Metalle entsteht. Recht

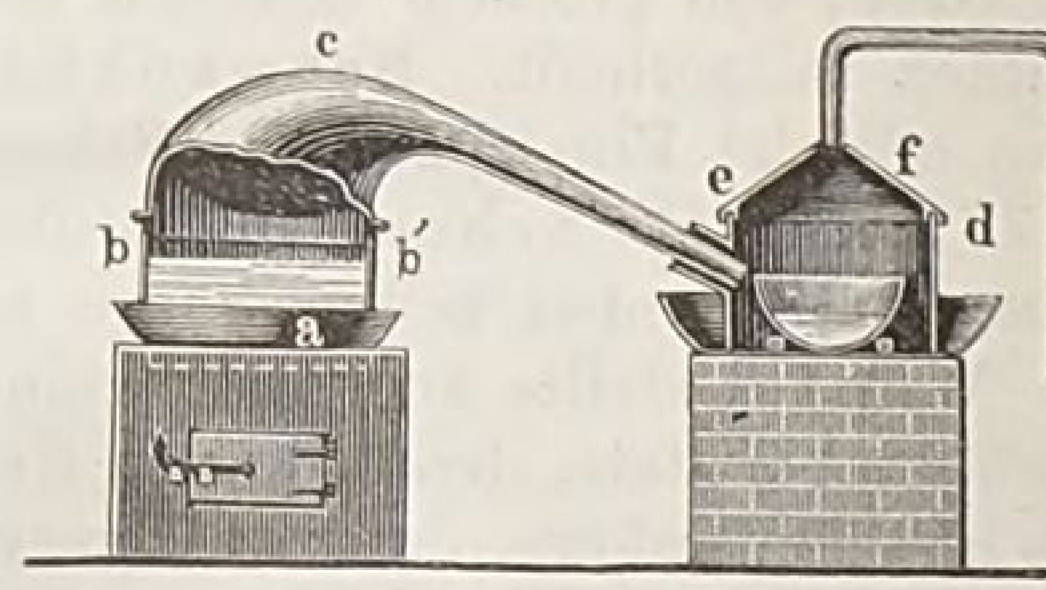
gut geeignet für die Bereitung einer Lösung der Säure ist die in Fig. 182 abgebildete bleierne, mit einem Abzugsrohre von Platin versehene Destillirblase. Man bringt in den unteren Theil derselben concentrirte Schwefelsäure und rührt in diese, mittelst eines Platinspatels, kieselsäurefreien gepulverten Flussspath in solcher Menge ein, dass die Masse noch völlig flüssig bleibt [1]), setzt den oberen Theil auf, verstreicht die Fuge mit einem Kitte, z. B. aus Roggenmehl und Wasser, und erwärmt nun gelinde den Boden der Blase mittelst einer kleinen Flamme. Nach einiger Zeit tritt aus dem Platinrohre ein saures Gas hervor, das an der Luft starke Nebel bildet, äusserst scharf und ätzend ist und welches, wenn es die Hände des Arbeitenden trifft, bedenkliche Geschwüre erzeugt. Man stellt dann unter das Platinrohr, schräg, einen Platintiegel, der Wasser enthält und durch Eis abgekühlt wird [2]), und lässt das Rohr die Oberfläche des Wassers eben berühren. — Das Flusssäuregas oder der Flusssäuredampf wird sehr begierig, unter erheblicher Erhitzung, von dem Wasser absorbirt, es entsteht eine mehr oder weniger concentrirte Lösung der Säure.

Wenn der Flussspath, wie es häufig der Fall ist, Schwefelmetalle enthält, so riecht die erhaltene Säure nach Schwefelwasserstoff und ist trübe von darin schwimmendem fein vertheilten Schwefel. Man lässt sie

Fig. 182.



Fig. 183.



dann in dem Tiegel an der Luft stehen, bis der Schwefelwasserstoff zerzersetzt ist und der Schwefel sich abgelagert hat. Die Aufbewahrung der flüssigen Säure geschieht, nach Städeler's Vorschlag, sehr zweckmässig in Flaschen aus Gutta-Percha, die für diesen Zweck zu haben sind. Weniger sicher wird sie in Glasflaschen aufbewahrt, deren Inneres mit Paraffin überzogen ist. Man bringt das Paraffin in die Flaschen, erhitzt diese bis zum Schmelzen des Paraffins und breitet es aus. Selbstverständlich sind auch Gefässe von Platin zur Aufbewahrung geeignet, nach Regnault auch Gefässe von Silber (?).

Um jede Verunreinigung der Säure bei der Darstellung durch Ueberspritzen zu verhüten, empfiehlt Briegleb den in Fig. 183 abgebildeten Apparat zur Darstellung. Die Blase *a* ist ebenfalls von Blei und besteht, wie die vorige, aus einem unteren und oberen Theile *c* (dem Helme), welche bei *bb′* verkittet werden, nachdem man die Beschickung aus Flussspath und Schwefelsäure eingebracht hat. Das Wesentliche ist die Vorlage *d*,

[1]) Es ist dringend nöthig, nicht zu viel Flussspath zu nehmen, damit nicht die Masse beim Erhitzen fest werde, was zur Folge haben kann, dass das Blei schmilzt.

[2]) Der Tiegel steht in einer Reibschale, in einem Bette von Sand, um ihn schräg stellen und mit Eisstücken umgeben zu können.

ein Bleigefäss mit seitlicher Tubulatur *e* für den Hals des Helmes und einem konischen übergreifenden Deckel *f*, von dem ein Ableitungsrohr *g* abgeht. In die Vorlage kommt, auf einen Ring von Blei, eine Platinschale, in welcher sich das Absorptionswasser befindet. Sind alle Fugen verstrichen, so beginnt man mit der Entwickelung des Fluorwasserstoffsäuregases durch Erwärmen der Blase, wozu diese in einer eisernen Schale im Sandbade steht, das durch Kohlenfeuer erhitzt wird. Bei der Einrichtung der Vorlage und Stellung der Platinschale können die aus dem Halse der Blase herabfallenden Tropfen nicht in die Schale fallen, und eben so wenig können die von dem Deckel der Blase herabrieselnden Tropfen in die Schale gelangen, nur das Gas oder der Dampf kommen mit dem Wasser in Berührung und werden von diesem absorbirt. Die Säure wird so völlig frei von Blei erhalten. Die Vorlage kühlt man während der Operation durch kaltes Wasser ab. — Um bei dieser Darstellung die Bildung einer harten schwer aus der Platin- oder Bleiretorte zu entfernenden Masse zu verhindern, schlägt P. S. Stuart[1]) vor, das Flussspathpulver mit dem gleichen Gewicht Gyps zu vermischen.

Enthält der Flussspath Kieselsäure oder Kieselsäure-Verbindungen (Silicate), so tritt mit dem Fluorwasserstoffsäuregase zugleich Fluorkieselgas auf und die Säure wird mit Kieselfluorwasserstoffsäure verunreinigt, was allerdings für manche Verwendungen derselben ohne Belang ist. Vermischt man solche Säure mit einem löslichen Kaliumsalze und verdampft man sie in einem Platinschälchen, so löst sich der Rückstand nicht klar in Wasser, sondern es bleibt unlösliches Kieselfluorkalium zurück. Um die Kieselfluorwasserstoffsäure zu entfernen, mischt man der Säure etwas Fluorkalium zu, lässt den Niederschlag von Kieselfluorkalium sich absetzen, giesst die Säure dann ab und destillirt sie aus einer Platinretorte. Man erkennt kieselsäurehaltigen Flussspath daran, dass derselbe, mit concentrirter Schwefelsäure angerührt, schon in der Kälte ein nebelbildendes Gas ausgibt, welches Fluorkieselgas ist. Auf reinen Flussspath wirkt die Schwefelsäure in der Kälte nicht ein. Man wird immer gut thun, den Helm des bleiernen Destillirapparates nicht sogleich aufzusetzen, nachdem man den Flussspath und die Schwefelsäure eingebracht hat, sondern erst dann, nachdem das etwa entstandene Fluorkieselgas entwichen, eventuell durch gelindes Erwärmen ausgetrieben ist.

Käufliche Flusssäure reinigt man nach Gore in der Weise, dass man zunächst Schwefelwasserstoff einleitet, dann die vorhandene Schwefelsäure und Kieselflussäure mit kohlensaurem Kalium sättigt, von dem entstandenen Niederschlage decantirt, den Schwefelwasserstoff mit kohlensaurem Silber fortnimmt und schliesslich die filtrirte Säure aus einer Bleiretorte mit Platinrohr destillirt und rectificirt.

Die wässerige Flusssäure ist eine farblose, äusserst saure, bei starker Concentration an der Luft rauchende und ätzende Flüssigkeit. Sie verhält sich beim Erhitzen ähnlich der Salzsäure; sehr concentrirte gibt beim Erhitzen säurereicheren Dampf, verdünntere gibt wasserreicheren Dampf, in beiden Fällen bleibt eine Säure von nahezu constantem Gehalte, nach Bineau von 1·15 specif. Gewicht und 35·9 Proc. Gehalt, was der Formel

[1]) Am. Chemist. 1872, 2, 384.

HFl + $2H_2O$ entspricht. Nach Roscoe hat auf den Gehalt der rückständigen Säure derselbe Umstand Einfluss, welcher auf den Gehalt der Salzsäure Einfluss hat, der Druck, der Barometerstand (Seite 320). Die zurückbleibende Säure enthält nach demselben 36 bis 38 Proc. Fluorwasserstoffsäure und gibt über Kalk stehend noch so viel Säure ab, dass eine Säure von 32·5 bis 32·7 Proc. bleibt. Schwächere Säure erhöht ihren Gehalt auf 32·2 bis 32·4 Proc.; Säure von 32·5 Proc. bleibt unverändert.

Eine geringe Menge Flusssäure erniedrigt den Gefrierpunkt des Wassers ganz erheblich.

Unterwirft man eine wässerige Flusssäure der Wirkung des galvanischen Stromes bei Anwendung von Platinelektroden, so wird, wenn die Säure 80 Proc. HFl enthielt, Fluorwasserstoff zersetzt, indem sich an der Kathode Wasserstoff entwickelt und das an der Anode frei werdende Fluor sich mit dem Platin verbindet, die Anode also angegriffen wird. Bei Anwendung verdünnter Flusssäure wird nur das Wasser zersetzt, indem sich am positiven Pol Ozon entwickelt (Gore).

Wenn man das auf eben beschriebene Weise aus Flussspath und Schwefelsäure entwickelte Gas in eine kleine Flasche von Platin, Gold oder Blei treten lässt, welche durch Eis oder Kältemischung abgekühlt sind, oder wenn man sie durch eine erkältete U-förmige Röhre von Blei leitet, Fig. 184, so verdichtet sich in derselben eine farblose, rauchende, saure, ätzende Flüssigkeit von 1·06 specif. Gewicht, die bei ungefähr 15° C. siedet. Auf Zusatz von Wasser erhöht sich das specif. Gewicht und findet bedeutende Erhitzung statt. Dieselbe ist fast wasserfreie Flusssäure HFl. Ganz wasserfrei lässt sich die Flusssäure aber nur durch Erhitzen von geschmolzenem sauren flusssauren Kalium (Wasserstoffkaliumfluorid) HFl, KFl erhalten (Fremy, Gore), ein Salz,

Fig. 184.

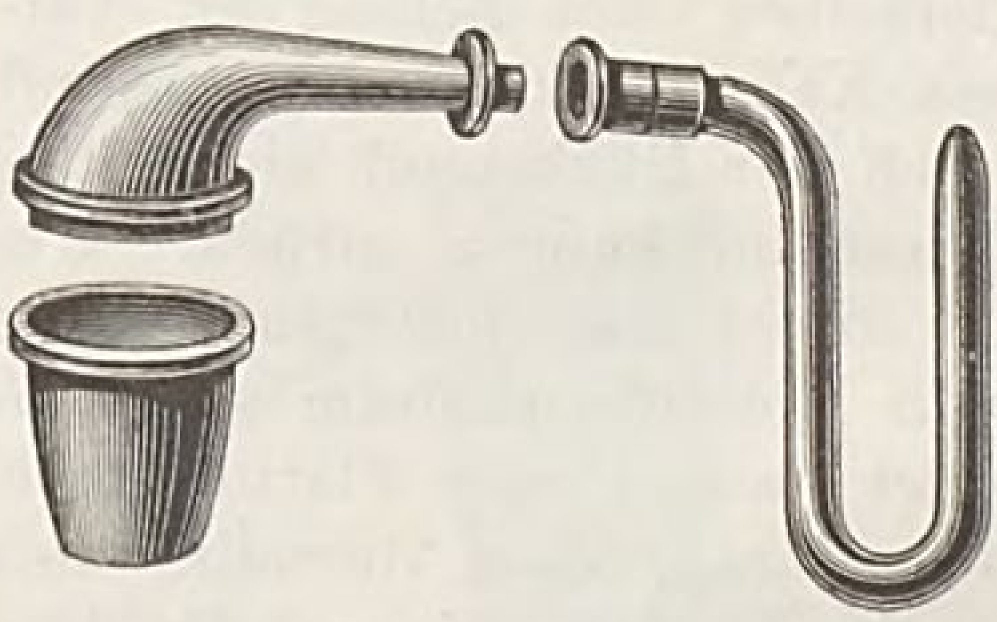
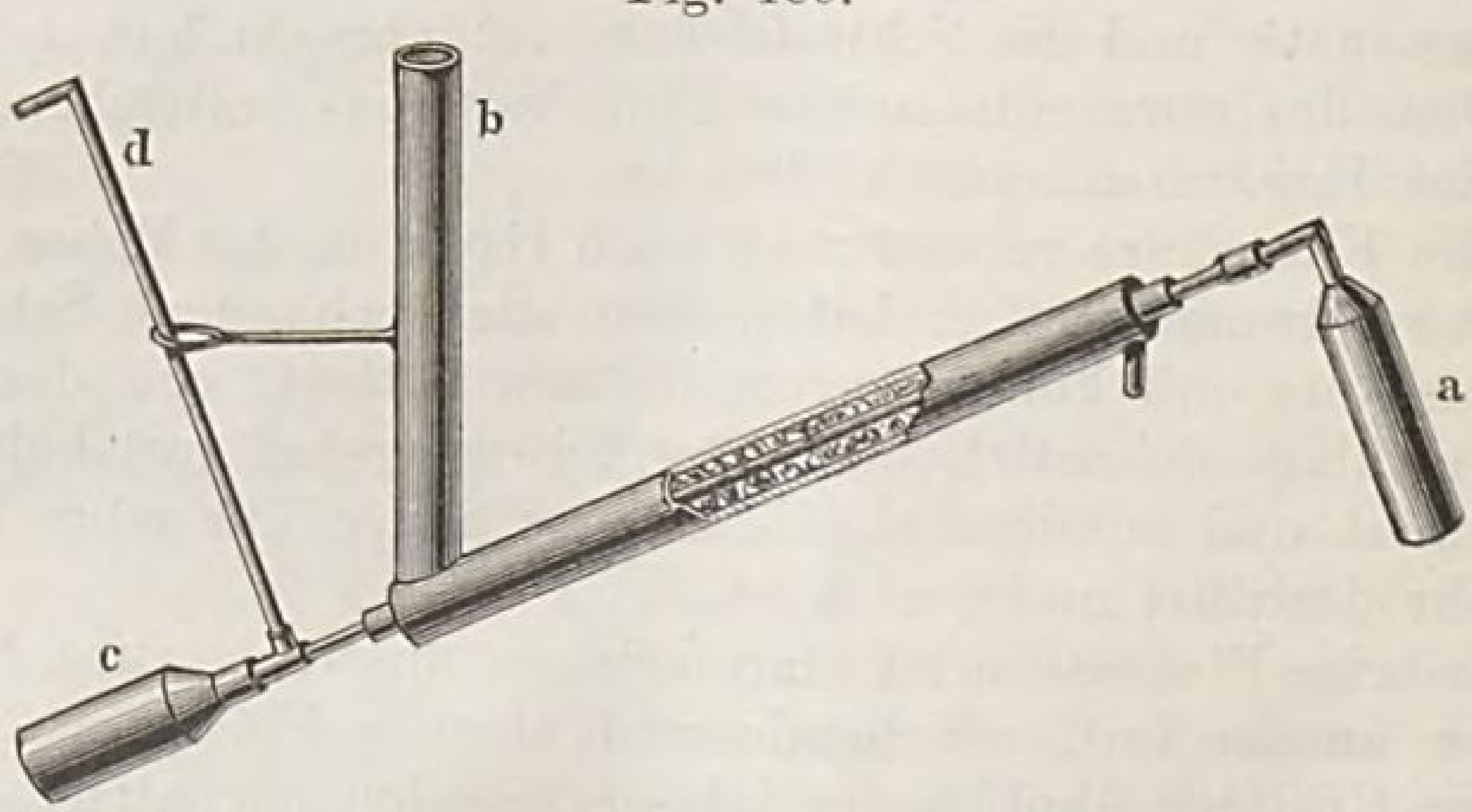


Fig. 185.



das aus einer nur zur Hälfte neutralisirten Lösung von Flusssäure auskrystallisirt und erst bei Rothglühhitze in neutrales Fluorkalium und Flusssäure zerfällt. Man verfährt nach Gore[1]) am besten in folgender

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **17**, 256; Zeitschr. Chem. 1869, 221; Jahresber. f. Chem. 1869, 225.

Weise: 200 g des Salzes werden in einer Platinretorte *a* (Fig. 185) so lange erhitzt, als noch Feuchtigkeit entweicht, und die Retorte dann vermittelst geschmolzenen Schwefels mit einer Art Liebig'schen Kühlers verbunden, dessen Kühlrohr aus Platin besteht und der statt Kühlwasser eine Kältemischung enthält, die durch *b* eingetragen wird. Die beim Erhitzen der Retorte *a* entwickelte Flusssäure condensirt sich dann und wird in der Platinflasche *c* aufgefangen, während durch das Rohr *d*, dessen Länge den Zutritt von Feuchtigkeit hindert, die im Apparat enthaltene Luft entweichen kann. — Auch durch Erhitzen von Fluorsilber im Wasserstrom entsteht wasserfreie Flusssäure:

$$AgFl + H = HFl + Ag.$$

Nach Louyet bildet sie sich auch bei Einwirkung von trocknem Schwefelwasserstoff auf Fluorblei.

Die reine Säure ist eine farblose, durchsichtige, sehr dünne und bewegliche Flüssigkeit, die bei —34·5⁰ noch nicht erstarrt, bei 19·44⁰ siedet und bei 12·78⁰ ein specifisches Gewicht von 0·9879 hat (verglichen mit Wasser von derselben Temperatur[1]). Sie raucht an der Luft sehr stark und zieht begierig Wasser an. Die völlig wasserfreie Säure greift das Glas nicht an, sogleich aber, wenn sie nur geringe Mengen Wasser enthält.

Der Dampf der Flusssäure ist äusserst ätzend und giftig, er erzeugt Anschwellungen der Fingerspitzen und heftige Schmerzen unter den Nägeln, und das Einathmen desselben ist tödtlich. Schon kleine Tropfen der flüssigen Säure bringen auf der Haut weisse, heftig schmerzende Flecke hervor, denen nur langsam heilende Geschwüre folgen, die häufig von Wundfieber begleitet sind. Die Säure muss in Platinflaschen, auf die ein mit Paraffin überzogener Deckel luftdicht aufgeschraubt wird, an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. Bei 15⁰ ist die Tension des Dampfes der Säure 394 mm, oberhalb dieser Temperatur kann die Platinflasche leicht platzen.

Die wasserfreie Säure ist bei —29 bis —18⁰ ohne Wirkung auf die Nichtmetalle und auf alle Metalle mit Ausnahme der Alkalimetalle. Mit mehreren Säureanhydriden (wasserfreier Phosphorsäure, Schwefelsäure, Vanadinsäure, Molybdänsäure) vereinigt sie sich begierig und verwandelt Borsäure in Fluorbor, Kieselsäure in Fluorsilicium. Viele Chloride bleiben unangegriffen, während Phosphorpentachlorid, Antimon- und Titanchlorid ebenso wie die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden unter Aufbrausen zerlegt werden. Ebenso verhalten sich die Bromide und Jodide. Die sauren Alkalichromate werden energisch zu blutrothen Flüssigkeiten gelöst und entwickeln Dämpfe von Chromfluorid. Organische Substanzen werden heftig von der Säure angegriffen. Der Dampf derselben verkohlt Kork, Holz, Papier, zerstört Kautschuk, Guttapercha und Wachs. Von Siegellack wird er absorbirt und dasselbe dadurch weich und locker. Terpentinöl gibt unter explosionsartiger Reaction eine rothe Flüssigkeit; Paraffin bleibt unverändert.

Die wässerige Flusssäure löst wie die Salzsäure die leichter oxydirbaren Metalle unter Freiwerden von Wasserstoffgas auf, indem Fluormetalle

[1]) Louyet hielt die wasserfreie Säure für ein noch nicht bei — 12⁰ sich verdichtendes Gas. Er stellte sie durch Einwirkung von P_2O_5 auf wässerige Flusssäure dar (Pharm. Centr. 1847, 322).

entstehen, aber auch Kupfer, Zinn, selbst Silber, werden, nach Berzelius, unter Entwickelung von Wasserstoff gelöst. Ungeglühtes Silicium, Bor, Tantal, Zircon, auf welche keine anderen Säuren wirken, werden von ihr aufgenommen. Selbstverständlich gibt sie mit den Metalloxyden Wasser und Fluoride (Fluormetalle).

Die interessanteste und wichtigste Wirkung der Flusssäure ist aber die, welche sie auf die Kieselsäure ausübt. Sie zersetzt sich, wie schon angedeutet, mit der Kieselsäure zu Wasser und gasförmigem Fluorsilicium (Fluorkiesel): $4\,HFl + SiO_2 = SiFl_4 + 2\,H_2O$. Ist Wasser in hinreichender Menge vorhanden, so verbindet sich das entstandene Fluorsilicium mit Flusssäure zu einer flüssigen verdampfbaren Säure, der Kieselflusssäure (Kieselfluorwasserstoffsäure, Siliciumfluorwasserstoffsäure): H_2SiFl_6. Trägt man daher Kieselsäure in concentrirte Flusssäure ein, so entweicht, unter heftiger Erhitzung, Fluorsiliciumgas; ist aber die Flusssäure verdünnt, so entsteht eine klare Lösung von Kieselflusssäure, welche sich beim Eindampfen völlig verflüchtigt. Die höchst feuerbeständige, in manchen Zuständen allen anderen Lösungsmitteln unzugängliche Kieselsäure (z. B. weisser Sand, Quarz, Bergkrystall) wird also von der Flusssäure mit der grössten Leichtigkeit gelöst, und gleichsam verflüchtigt, nämlich in flüchtige Verbindungen verwandelt.

Aber nicht allein die freie Kieselsäure, sondern auch die Kieselsäure in Verbindungen, wie in Mineralien, im Glas, im Porcellan, überhaupt in Silicaten, wird von der Flusssäure auf gleiche Weise angegriffen und die Verbindungen werden dadurch zersetzt. Lässt man einen Tropfen concentrirte Säure auf eine Glasplatte fallen, so erhitzt sich derselbe, fängt an zu sieden und verdampft zum Theil als Fluorkiesel, während das Glas zerfressen und mit einem weissen Pulver bedeckt erscheint, den Zersetzungsproducten des Glases: Kieselfluorkalium, Kieselfluorcalcium u. s. w. Spühlt man diese weg, so erscheint die Stelle des Glases tief eingefressen (siehe übrigens bei Silicium).

In ähnlicher Weise löst die Flusssäure mit Leichtigkeit einige unlösliche Metallsäuren auf, auf welche weder Salpetersäure, noch Schwefelsäure, noch Salzsäure einwirken, so Titansäure, Tantalsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure. Es entsteht auch hierbei Wasser aus dem Sauerstoff dieser Säuren und dem Wasserstoffe der Flusssäure, und es werden Superfluoride der Metalle gebildet, welche sich, bei Gegenwart von Wasser, mit überschüssiger Flusssäure verbinden.

Dass die zerstörende Wirkung der Flusssäure auf Glas benutzt wird, um das Vorhandensein von Fluor zu erkennen und nachzuweisen, ist Seite 494 besprochen worden. Sie wird aber auch benutzt, um Zeichnungen, Schriftzüge auf Glas, Graduirungen auf Glasröhren zu ätzen. Man überzieht das Glas mit einem Deckgrunde, Aetzgrunde, auf welchen die Flusssäure nicht wirkt. Zu dessen Darstellung werden Mastix, Asphalt und weisses Wachs zusammengeschmolzen, unter Zusatz von etwas Terpentin oder Terpentinöl, um die Harzmasse weniger spröde zu machen. Man empfiehlt 6 Mastix, 1 Asphalt, 1 Wachs. Oder man schmilzt Wachs und Asphalt, von jedem 4 Thle., weisses und schwarzes Pech, von jedem 1 Thl., zusammen, so lange, bis eine erkaltete Probe, zweimal bis dreimal gebogen, zerbricht. Der Deckgrund wird entweder in geschmolzenem Zustande mittelst eines Pinsels auf das erwärmte Glas aufgetragen oder

man macht sich eine concentrirte Lösung desselben in rectificirtem Terpentinöl (Camphin, auch wohl Benzin), und streicht diese mittelst des Pinsels auf. Bisweilen genügt als schützender Ueberzug weisses Wachs allein, auf das hinreichend erwärmte Glas aufgetragen; man muss dann aber die Leichtschmelzbarkeit des Ueberzugs berücksichtigen. In den Deckgrund werden nun mittelst eines zugespitzten Messingdrahts oder Eisendrahts, die man als Grabstichel gebraucht, die zu ätzenden Zeichnungen gravirt, so dass das Glas an den Stellen völlig bloss zu liegen kommt. Das Aetzen kann entweder mit Flusssäuredampf, oder mit einem flüssigen Gemenge von Flussspath und Schwefelsäure geschehen. Für den ersteren Fall bringt man Schwefelsäure und Flussspath (die erstere in grösserem Ueberschusse) in einen bleiernen Kasten von geeigneter Form, erwärmt diesen bis zum Auftreten des Flusssäuredampfes, und legt dann das zu ätzende Glas darüber [1]). Nach fünf bis fünfzehn Minuten ist das Aetzen bewirkt. Der Deckgrund wird mit Terpentinöl entfernt. Will man mit dem flüssigen Gemenge aus Flussspath und Schwefelsäure ätzen, so wird die gedeckte, zu ätzende Stelle des Glases mit einem Rande aus einer Harzmasse oder aus Deckgrund umgeben, das dünne Gemisch aus Flussspath und, mit dem vierfachen Gewichte Wasser verdünnter Schwefelsäure aufgegossen und dann das Glas einer Temperatur von 30 bis 40° C. ausgesetzt durch Auflegen auf eine warme Stelle oder warme Platte. Bei dem Aetzen mit Säuredampf werden die geätzten Stellen immer undurchsichtig, beim Aetzen mit Schwefelsäure und Flussspath nur dann, wenn die Temperatur dabei die angegebene war, ätzt man bei gewöhnlicher Temperatur, so werden sie durchsichtig. Anstatt des Gemenges aus Schwefelsäure und Flussspath kann man begreiflich auch wässerige Flusssäure anwenden, sie hat aber keinen Vorzug. Will man auf mattem Grunde glänzende und erhabene Zeichnungen haben, so macht man die Zeichnung mit dem zweiten der oben angegebenen Deckgründe, indem man diesen, mit Terpentinöl abgerieben, mittelst einer Feder (nicht Stahlfeder) oder eines Pinsels aufträgt. Nachdem dann die Stelle des Glases, welche matt werden soll, mit dem Harzrande umgeben ist, bringt man das Gemenge von Schwefelsäure und Flussspath auf.

Der Chemiker benutzt ausserdem die Wirkung der Flusssäure auf Kieselsäure zur Analyse der Kieselsäure-Verbindungen, der Silicate (siehe Kieselsäure).

Die Fluorwasserstoffsäure ist einbasisch, ihre Salze, die Fluoride, haben aber grosse Neigung, sich mit 1 Mol. Flusssäure zu sauren Salzen zu vereinigen. Die Fluoride entstehen durch Einwirkung von Flusssäure auf Metalle, Oxyde oder Carbonate, oder durch Destillation von Oxyden mit Flussspath und Schwefelsäure (vgl. S. 267). Die Fluorwasserstoffsäure ist nur eine sehr schwache Säure, ihre Avidität (S. 337) ist 0·05. Bei der Neutralisation mit Natronhydrat (NaOH aq., HFl aq.) werden nach Thomsen [2]) 16 272 Wärmeeinheiten (pro Mol.) entwickelt. Die Fluorwasserstoffsäure

[1]) Um in den Vorträgen Zeichnungen auf kleineren Glasplatten zu ätzen, benutzt Otto einen Pappkasten, in dessen Boden sich ein rundes Loch zur Aufnahme eines grossen Platintiegels befindet. Das Loch ist so gross, dass der Tiegel möglichst weit unter dem Kasten hervortritt. Schwefelsäure und Flussspath kommen in den Tiegel, dessen Boden durch eine kleine Flamme erhitzt wird. Die Glasplatte deckt den Kasten. — [2]) Pogg. Ann. **138**, 201.

besitzt danach von allen Säuren die grösste Neutralisationswärme. Die Verbindungen des Fluors mit den Metalloiden sind gasförmig (Fluorphosphor, Fluorsilicium), flüssig (Fluorjod, Fluorarsen), oder fest (Fluorantimon), die mit den Metallen meist fest, leicht schmelzbar, den Chlormetallen ähnlich und mit diesen isomorph. Von den Chlormetallen unterscheiden sie sich dadurch, dass die Fluormetalle der alkalischen Erden in Wasser sich nicht lösen und das Fluorsilber leicht löslich ist. Fluorblei und Fluorkupfer sind ebenfalls in Wasser unlöslich, während fast alle übrigen sich leicht lösen. Die Lösung derselben greift Glas an, wenn sie in diesem abgedampft odere längere Zeit aufbewahrt wird, indem sich Flusssäure bildet, die entweicht, und basisches Fluormetall zurückbleibt. Fluorammonium bildet beim Verdunsten saures Salz. Die meisten trocknen Fluormetalle werden weder durch Glühen für sich, noch mit Kohle oder im Sauerstoffstrom zersetzt. Mit Schwefelsäure oder Salpetersäure bilden sie schwefelsaures oder salpetersaures Salz und Flusssäure.

Fast alle Fluormetalle vereinigen sich, wie schon angegeben, leicht mit Flusswasserstoffsäure zu sauren Salzen, deren wässerige Lösung Lackmuspapier röthet und Glas angreift. Sie werden beim Erhitzen unter Entwickelung von Flusssäure zersetzt. Das saure Kalium und Ammoniumsalz haben die Zusammensetzung:

$$KFl, HFl, \qquad NH_4Fl, HFl$$

und bilden sich besonders leicht.

Ebenso vereinigen sich die Fluoride gern mit einander zu Doppelverbindungen, z. B.:

$MgFl_2, NaFl$	Fluormagnesium, Fluornatrium,
$BeFl_2, NaFl$ $BeFl_2, 2NaFl$	Fluorberyllium, Fluornatrium,
$SiFl_4, 2KCl$	Kieselfluorkalium,
$SiFl_4, BaCl_2$	Kieselfluorbarium u. s. w.

Manche Fluoride sind nur in Verbindung mit Fluormetallen bekannt, z. B. $AsFl_5$, $SbFl_5$, $SnFl_4$:

$KFl, AsFl_5 + \frac{1}{2}H_2O$	Arsenfluorkalium,
$2KFl, SbFl_3$ $KFl, SbFl_3$	Antimonfluorkalium,
$SnFl_4, 2NaFl + H_2O$. .	Zinnfluorkalium.

Auch Doppelsalze mit Fluoroxychloriden, d. h. mit Fluorverbindungen, in denen ein Theil des Fluors durch Sauerstoff ersetzt ist, sind bekannt, z. B. $KFl, AsFl_3O + H_2O$.

J. Thomsen[1]) hat gefunden, dass bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf 1 Mol. Kieselsäure die Wärmeentwickelung proportional der Menge des Fluorwasserstoffs steigt, bis diese 8 Mol. beträgt, und erst mit dem zehnten Molecüle Fluorwasserstoff beendigt ist. Je 1 Mol. Fluorwasserstoff entwickelt bis zu 8 Mol. 5600 Wärmeeinheiten, das neunte und zehnte zusammen nur 4400 Wärmeeinheiten. Thomsen schliesst daraus, dass die Fluorwasserstoffsäure die Constitution:

$$H . Fl_2H$$

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 593.

besitzt, d. h. dass die Moleculargrösse in wässeriger Lösung H_2Fl_2 ist, dass sich aber nur 1 Atom Wasserstoff leicht ersetzen lasse. Die Einwirkung der Flusssäure auf die Kieselsäure, welche in wässeriger Lösung die Zusammensetzung $Si(OH)_4$ besitzt, wird dann durch die Gleichung:

$$Si\begin{cases}OH\\OH\\OH\\OH\end{cases} + \begin{cases}H\,.\,Fl_2H\\H\,.\,Fl_2H\\H\,.\,Fl_2H\\H\,.\,Fl_2H\end{cases} = Si\begin{cases}Fl_2H\\Fl_2H\\Fl_2H\\Fl_2H\end{cases} + \begin{cases}H\,.\,OH\\H\,.\,OH\\H\,.\,OH\\H\,.\,OH\end{cases}$$

ausgedrückt. Aus der Formel $H\,.\,Fl_2H$ sind auch leicht die sauren Salze verständlich. Die Formeln derselben sind dann:

$$\underbrace{K\,.\,Fl_2H}_{\text{saures Salz}} \qquad \underbrace{K\,.\,Fl_2K}_{\text{neutrales Salz.}}$$

Wie wir S. 494 gesehen, ist Blomstrand ähnlicher Ansicht. Nach ihm ist das Fluor zweiwerthig und daher die Constitution der Flusssäure $H-\overset{II}{Fl}-H$, wobei $Fl = 38$.

Die quantitative Bestimmung der Flusssäure ist die Bestimmung des Fluors in einem Fluoride (S. 494). Dass man in Lösungen der reinen Säure den Gehalt derselben volumetrisch durch Normal-Alkalilösung ermitteln kann, versteht sich von selbst, und es braucht wohl nicht gesagt zu werden, dass sich die Säure dabei in Platingefässen befinden muss.

Fluor und Jod.

Von den Verbindungen des Fluors mit den Halogenen ist bis jetzt nur das von Gore[1]) und Macivor[2]) beschriebene Fluorjod bekannt.

Jodpentafluorid. — Formel: JFl_5. — Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Jod auf Fluorsilber in Platingefässen neben Jodsilber und einem Doppelsalz von Jodsilber und Fluorplatin. Sie bildet eine leichtflüchtige, farblose Flüssigkeit, welche Quecksilber und rothglühendes Platin nicht angreift. Sie greift dagegen Glas (bei 60° F.), rothglühende Krystalle von Silicium und Platin bei Gegenwart von geschmolzenem Fluorsilber an. An der Luft raucht sie stark und zersetzt sich durch Wasser mit Heftigkeit nach der Gleichung:

$$JFl_5 + 3H_2O = 5HFl + HJO_3.$$

[1]) Chem. News **24**, 291; Phil. Mag. (4) **41**, 309. — [2]) Chem. News **32**, 229.

Gruppe des Schwefels.

Zu dieser Gruppe gehören die Elemente Schwefel, Selen, Tellur. Auch Sauerstoff steht derselben sehr nahe, er wird daher meistens dieser Gruppe mit zugerechnet und dieselbe dann als Sauerstoffgruppe bezeichnet. Alle diese Elemente haben einen sehr ähnlichen chemischen Charakter; ihre Verschiedenheit nimmt mit steigendem Atomgewicht zu, ebenso wie dies bei der Gruppe der Halogene der Fall war.

	O	S	Se	Te
Atomgewicht	16	32	79·4	128.

Der Sauerstoff ist, wie wir früher gesehen, ein farbloses Gas, die übrigen Elemente, mehr oder weniger gefärbte und bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper. Sauerstoff und Schwefel haben ferner sehr ausgesprochen den Charakter von Metalloiden, das Selen erinnert schon, namentlich in seiner krystallinischen Modification, an die Metalle und das letzte Glied, das Tellur, hat alle physikalischen Eigenschaften eines Metalles. Der Schwefel leitet z. B. die Elektricität nicht, das Selen in seiner krystallinischen Modification dagegen gut (und zwar im Licht viel besser als im Dunkeln) und das Tellur ebenso gut wie die meisten Metalle. Dem entsprechend nehmen die specifischen Gewichte (Atomvolume), die Schmelz- und Siedetemperaturen mit steigendem Atomgewicht zu:

	Sauerstoff	Schwefel	Selen	Tellur
Specifisches Gewicht .	—	1·95 u. 2·07	4·2 u. 4·5	128
Atomvolum	—	15·7	16·9	20·5
Schmelzpunkte	—	113·5	217	über 500°
Siedepunkte	—	440°	700°	Weissgluth
Volumgewicht	16	32	79·4	128.

Die Atomwärme (d. h. das Product der specifischen Wärme in das Atomgewicht) ist für die drei festen Elemente fast gleich, nimmt aber doch mit steigendem Atomgewicht etwas zu, die linearen Ausdehnungscoefficienten nehmen mit steigendem Atomgewicht ab:

	Schwefel	Selen	Tellur
Atomwärme	5·1	5·8	6·1
Ausdehnungscoefficienten [1]) . . .	6413 [2])	3680 [3])	1675 [3])

Sämmtliche Elemente dieser Gruppe verbinden sich mit zwei Atomen Wasserstoff:

$$\underbrace{OH_2}_{\text{Wasser}} \qquad \underbrace{SH_2}_{\text{Schwefel-wasserstoff}} \qquad \underbrace{SeH_2}_{\text{Selen-wasserstoff}} \qquad \underbrace{TeH_2}_{\text{Tellur-wasserstoff.}}$$

Die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff ist die beständigste, die von Tellur mit Wasserstoff die unbeständigste, die Affinität zu Wasserstoff scheint also mit steigendem Atomgewicht abzunehmen [4]). Der Selenwasserstoff zeigt die sehr merkwürdige Eigenschaft bei einer bestimmten höheren Temperatur beständiger zu sein als bei niedriger.

Es lässt sich in diesen Verbindungen der Wasserstoff ganz oder theilweise durch Metalle vertreten. Von den so entstehenden Verbindungen sind die von Wasser und Schwefelwasserstoff sich ableitenden die wichtigsten. Die ersteren haben wir schon früher (Seite 16) als Oxyde und Hydroxyde kennen gelernt. Von dem Schwefelwasserstoff leiten sich die Sulfide und Sulfhydrate in entsprechender Weise ab:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Wasser}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Kalium-hydroxyd}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O}_{\text{Kalium-oxyd.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S}_{\text{Schwefel-wasserstoff}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S}_{\text{Kalium-sulfhydrat}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S}_{\text{Schwefel-kalium.}}$$

Bei mehrwerthigen Elementen findet die Substitution in mehreren Molecülen Wasser oder Schwefelwasserstoff statt:

$$\underbrace{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}}_{\text{Wasser}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{II}{Ca}\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}\overset{II}{Ca}\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}}_{\text{Calcium-hydroxyd.}} \qquad \underbrace{\overset{II}{Ca}O}_{\text{Calcium-oxyd.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\end{matrix}}_{\text{Schwefel-wasserstoff}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{II}{Ca}\end{matrix}\right\}S\\ \left.\begin{matrix}\overset{II}{Ca}\\ H\end{matrix}\right\}S\end{matrix}}_{\text{Calcium-sulfhydrat}} \qquad \underbrace{\overset{II}{Ca}S}_{\text{Schwefel-calcium.}}$$

[1]) In Hundertmilliontheilen bei 40°. — [2]) Coefficient der Ausdehnung nach einer gegen alle drei Krystallaxen des (zweigliedrigen) Schwefels unter 54° 44′ geneigten Richtung. — [3]) Geschmolzen. — [4]) Die Wärmeentwickelung bei der Bildung von H_2O ist (pro Mol.) 68360, von H_2S 4510, die von SeH_2 und TeH_2 ist nicht bekannt.

Viele Sulfide sind nur in festem Zustande und in ganz concentrirter Lösung beständig und zerfallen mit mehr Wasser theilweise in Hydroxyd und Sulfhydrat:

$$K_2S + H_2O = KHS + KHO.$$

Thomsen betrachtet daher Wasser und Schwefelwasserstoff als einbasische Säuren (vgl. das Nähere bei Schwefelwasserstoff):

$$H(OH). \qquad H.(SH).$$

Viele Sulfhydrate vermögen sich ferner mit Schwefelverbindungen der Metalloide zu sogenannten Sulfosalzen umzusetzen, die den Sauerstoffsalzen ganz analog zusammengesetzt sind. So setzt sich z. B. Kaliumsulfhydrat mit Arsenpentasulfid um, ebenso wie sich Kaliumhydrat mit Arsensäureanhydrid umsetzt:

$$6KSH + As_2S_5 = 2K_3AsS_4 + 3H_2S$$
$$6KOH + As_2O_5 = 2K_3AsO_4 + 3H_2O.$$

Auch diesen ähnliche Selenosalze und Tellurosalze sind bekannt, dieselben sind aber weit unbeständiger. Es wird dies bei den einzelnen Elementen ausführlicher besprochen werden. Da also die Elemente dieser Gruppe sowohl den basischen als auch den säurebildenden Oxyden entsprechende Verbindungen zu bilden vermögen, so werden sie (wegen dieser „doppelseitigen“ Wirksamkeit) *Amphide* oder *amphigene Elemente* genannt (vgl. S. 16).

Die Affinität der Elemente dieser Gruppe zu den Halogenen nimmt mit steigendem Atomgewicht zu. Am besten sind die Verbindungen mit Chlor untersucht. Die Sauerstoffchlorverbindungen sind, wie wir früher gesehen haben, sehr unbeständig, manche zerfallen sehr leicht unter Explosion; die Verbindungen des Schwefels mit Chlor sind ebenfalls unbeständig, nur der Einfach-Chlorschwefel (S_2Cl_2) ist unzersetzt destillirbar. Der Zweifach- und Vierfach-Chlorschwefel (SCl_2 und SCl_4) existiren nur bei niedriger Temperatur, aber diese Verbindungen sind doch nicht explosiv. Die Verbindungen des Chlors mit Selen und Tellur sind dagegen beständiger, sie existiren alle bei gewöhnlicher Temperatur, und die meisten sind destillirbar oder sublimirbar. Man kennt die Verbindungen:

S_2Cl_2	Se_2Cl_2	—
SCl_2	—	$TeCl_2$
SCl_4	$SeCl_4$	$TeCl_4$.

Von den Verbindungen der Elemente dieser Reihe unter sich sind die mit Sauerstoff die beständigsten und zahlreichsten, wir haben:

$\underbrace{SO_2}$ Schwefeldioxyd	$\underbrace{SeO_2}$ Selendioxyd	$\underbrace{TeO_2}$ Tellurdioxyd
$\underbrace{SO_3}$ Schwefeltrioxyd	$\underbrace{(SeO_3)}$ Selentrioxyd	$\underbrace{TeO_3}$ Tellurtrioxyd

Diese Oxyde vereinigen sich leicht mit den Elementen des Wassers zu Säuren. Das Selentrioxyd ist nicht als solches, sondern nur in Ver-

bindung mit Wasser als Selensäure (H_2SeO_4) bekannt. Der Schwefel bildet ausserdem noch eine ganze Reihe von Säuren, deren Oxyde aber nicht bekannt und, wie es scheint, nicht existenzfähig sind.

Nach den Wärmemengen[1]), welche bei der Bildung der Oxyde und Lösen derselben in Wasser entwickelt werden, ist die Affinität des Selens zum Sauerstoff kleiner als die des Schwefels und des Tellurs[2]):

	R = S	R = Se	R = Te
R, O_3, aq . .	78770	56790	81790
R, O_2, aq . .	142400	75680	107040
RO_2, aq, O[3])	63630	18890	25850.

Es finden hier also ähnliche Verhältnisse statt, wie bei den Affinitäten von Chlor, Brom und Jod zu Sauerstoff (vgl. S. 268).

Das Atomgewicht des Selens (79·4) ist nahezu die Hälfte von dem des Schwefels (32) und Tellurs (128):

$$\frac{32 + 128}{2} = 80.$$

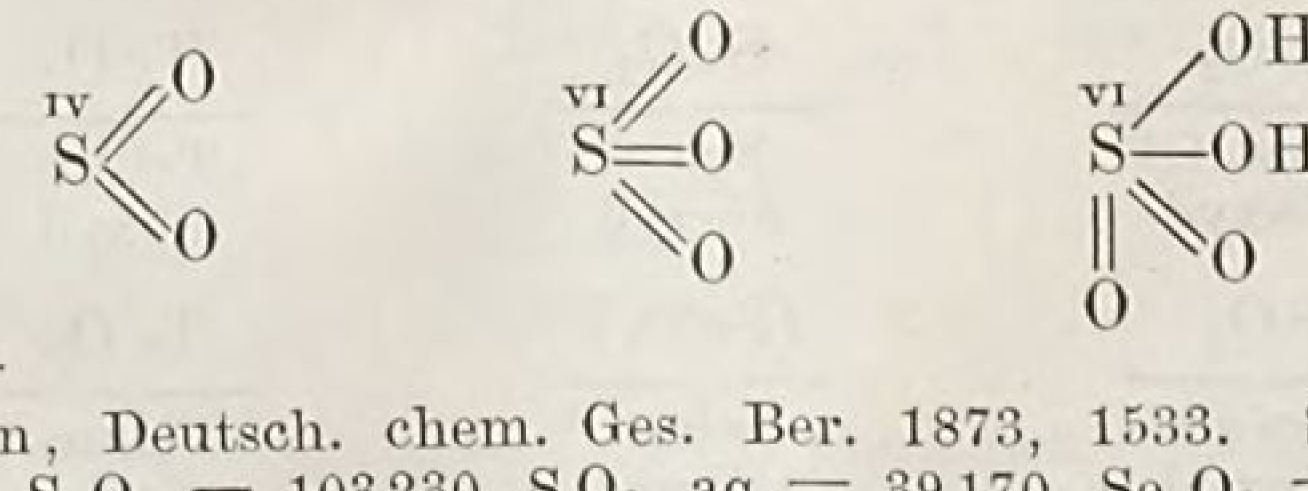
Alle Atomgewichte dieser Reihe sind ferner Multipla von 16:

$$\begin{aligned} O &= 1 \times 16 = 16 \\ S &= 2 \times 16 = 32 \\ Se &= 5 \times 16 = 80 \\ Te &= 8 \times 16 = 128. \end{aligned}$$

Der chemische Werth der Elemente Schwefel, Selen, Tellur wird von vielen Chemikern zu 2 (Kekulé), von anderen zu 2, 4 und 6 angenommen (Naquet, Wurtz, Buttlerow, Erlenmeyer, Geuther, Kolbe). Im ersten Fall findet in den Sauerstoffverbindungen eine kettenförmige Bindung, ähnlich wie bei den Halogensauerstoffverbindungen, statt. Die Constitution des Schwefligsäureanhydrids (SO_2), des Schwefelsäureanhydrids (SO_3) und der Schwefelsäure (H_2SO_4) ist dann z. B.:



Verbindungen wie SCl_4, $SeCl_4$ werden in diesem Fall als molekulare Additionen (vergl. die Einleitung) von SCl_2, $SeCl_2$ mit einem Molecül Chlor (Cl_2) betrachtet. Bei der Annahme der Mehrwerthigkeit des Schwefels ist die Constitution der genannten Verbindungen:



[1]) Thomsen, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533. S, O_2 ist = 71070, SO_2, aq = 7700, S, O_3 = 103230, SO_3, aq = 39170, Se, O_2 = 57710, SeO_2, aq = — 920. Te, O_2 ist nicht bekannt. — [2]) Vergl. Thomsen, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 528. — [3]) Diese Columne gibt also an, wie viel Wärmeeinheiten bei der Oxydation der gelösten Dioxyde entwickelt werden.

Dass der Schwefel mehr als zweiwerthig ist, erscheint durch die von Oefele dargestellte organische Verbindung: $S\begin{cases}(C_2H_5)_3\\ OH\end{cases}$, so gut wie bewiesen (Rathke, Michaelis)[1]. Mehrere Chemiker nehmen Schwefel und Selen auch in derselben Verbindung mit verschiedenem chemischen Werth an. Den Einfach-Chlorschwefel (S_2Cl_2) kann man z. B. als Vierfach-Chlorschwefel ($\overset{IV}{S}Cl_4$) betrachten, in welchem 2 Atome Chlor durch 1 Atom zweiwerthigen Schwefels ersetzt sind: $\overset{IV}{S}Cl_2\overset{II}{S}$ (Kolbe, Carius, Michaelis), den Wasserstoffschwefel (H_2S_5) als Schwefelsäure ($H_2\overset{VI}{S}O_4$), in welchem sämmtlicher Sauerstoff durch zweiwerthigen Schwefel ersetzt ist: $H_2\overset{VI}{S}\overset{II}{S}_4$ (Drechsel).

Der Sauerstoff ist bis jetzt in allen Verbindungen nur zweiwerthig[2].

Mit den Elementen der Sauerstoff- oder Schwefelgruppe stehen noch die Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram in naher Beziehung und werden auch wohl als Nebenreihe dieser Gruppe betrachtet. Sie werden indessen später bei den Metallen beschrieben werden.

[1] In dieser Verbindung ist also der Schwefel mit drei einwerthigen Gruppen Aethyl (C_2H_5) und dem einwerthigen Hydroxyl vereinigt. Soll darin der Schwefel zweiwerthig sein, so muss die Verbindung als eine moleculare Addition von $S(C_2H_5)_2$ (Schwefeläthyl) und $C_2H_5 . OH$ (Alkohol) betrachtet werden, dem aber durch die stark basische Reaction dieser Verbindung durchaus widersprochen wird.

[2] Thomsen glaubt, dass derselbe in der Ueberjodsäure vierwerthig sei (Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 7, vergl. Lothar Meyer, daselbst S. 101).

Schwefel.

Literatur: H. Davy, Schw. J. 1, 473, 484, 7, 508; Gilb. Ann. 35, 278; 36, 184. — Gay-Lussac und Thénard, Recherch. 1, 187; Ann. chim. phys. 73, 229; Schw. J. 1, 448; Gilb. Ann. 35, 292. — Dumas, Ann. chim. phys. 36, 83. — Marchand und Th. Scheerer, J. pr. Chem. 24, 129. — Ch. Sainte-Claire Deville, Compt. rend. 25, 857, 26, 117, 34, 534 u. 561, 44, 382; J. pr. Chem. 56, 359; Ann. chim. phys. (3) 47. — Berthelot, Compt. rend. 46, 571, 47, 910, 70, 941; Ann. chim. phys. (3) 49, 430, 476; 50, 376; 55, 211; (4) 1, 392; Pogg. Ann. 100, 619, 629; Leçons de Chim. Paris 1864 u. 1865, 175.

Zeichen: S. — Atomgewicht = 32 (nach Stas 31·98). — Moleculargewicht: S_2 = 64. — Specif. Gewicht des Dampfs 2·2153 (Luft = 1). — Volumgewicht = 31·98 (H = 1).

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt; er diente im Alterthume zu Räucherungen und als Arzneimittel. Die Ansichten über seine Natur waren sehr unklar; die Alchemisten betrachteten ihn als Princip der Brennbarkeit, weshalb sie alles Brennbare wohl als Schwefliges bezeichneten und nahmen ihn zugleich als Träger der Veränderlichkeit der Metalle durch das Feuer an, zur Zeit der phlogistischen Theorie galt er begreiflich für eine Verbindung von Phlogiston mit einer Säure. Nach Lavoisier's folgenreichen Versuchen über Verbrennung und Oxydation wurde er als Element betrachtet, aber noch im Jahre 1809 suchte H. Davy zu beweisen, er sei ein zusammengesetzter Körper, der den Harzen gleiche.

Der gediegene Schwefel findet sich vorzugsweise in der Tertiärformation (namentlich im oberen Miocän) und im Flötzgebirge zwischen blättrig-krystallinischem Gyps, derbem Kalkstein und bituminösem Mergel und Gyps (meist Steinsalz führend), seltener im Sandstein; er ist entweder krystallisirt oder tritt in Körnern und Knollen auf und bildet oft bedeutende Nester. So findet er sich namentlich in Sicilien in den Provinzen Caltanisetta, Girgenti, Catania u. s. w. (bei Girgenti die ausgezeichnetsten Krystalle); in Italien (Romagna, Latera, Scrofano), in Spanien (Teruel, Arcos), auf Milos, in Griechenland, Polen, Croatien (Radoboy), in Frankreich (zu Tapets, Vaucluse, Provence), in Swoszowice bei Krakau, in Hannover (Lüneburg). Gemenge von erdigen thonigen Substanzen und Schwefel kommen in Italien (Solfataren [1]) bei Neapel), Polen, Mähren oft in

[1]) Solfataren sind im Absterben begriffene Vulkane, welche als Nachwirkung früherer Thätigkeit noch fortwährend Schwefel erzeugen und Spalten und

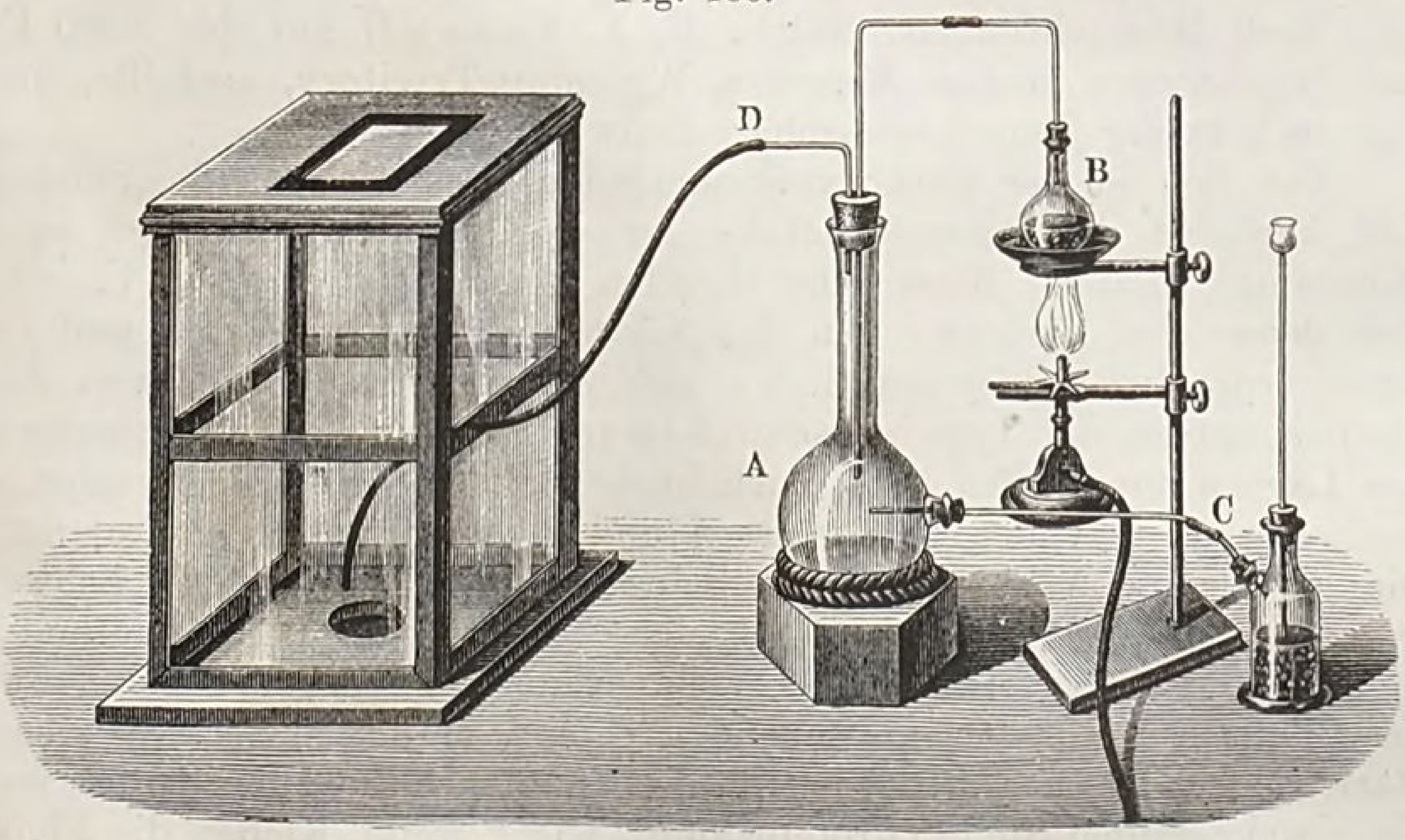
beträchtlichen Lagern vor (erdiger Schwefel). Auch in älteren Formationen findet sich, wenn auch seltener Schwefel, so z. B. auf Quarzlagern im Glimmerschiefer bei Quito, im Trachytconglomerat von Kalinka in Ungarn, nördlich von Clear Lake in Californien auf Dolerit (mit Kaolin gemengt) und unter demselben in Thon. Sehr häufig wird er in der Nähe erloschener vulkanischer Heerde und an noch thätigen Vulkanen angetroffen; er bildet in Spalten die Schwefeladern und zeigt sich sehr gewöhnlich im Innern der Krater. So überzieht z. B. der Vulkan Purace in Südamerika seinen Krater beständig mit einer Schwefelkruste von 1180 qm Oberfläche, welche in 2 Jahren häufig zu 1·26 m Dicke anwächst. Die Solfatare bei Bahara Saphinque am rothen Meer soll jährlich an 600 000 Kg Schwefel liefern. Auch der Krater des Pic von Teneriffa und der des Berges Alaghez in den armenischen Hochlanden werfen viel Schwefel aus. Nach Koch steigt aus letzterem fortwährend geschmolzener Schwefel empor, der an den Rändern überquillt und dann nach dem Erkalten von Bewohnern der Gegend mittelst Flintenschüssen los gelöst wird, da der Krater unzugänglich ist. In Californien findet sich am Boraxsee ein Schwefellager von 20 000 Tonnen, à 1016 Kg Schwefelinhalt.

In den Vulkanen bildet sich der Schwefel hauptsächlich durch Einwirkung von ausgehauchter schwefliger Säure auf gleichzeitig exhalirtem Schwefelwasserstoff:

$$SO_2 + 2SH_2 = S_3 + 2H_2O.$$

Um diese Entstehung in der Vorlesung zu erläutern, ist der in Fig. 186 abgebildete Apparat sehr zweckmässig. In den tubulirten

Fig. 186.



Kolben *A* leitet man Schwefelwasserstoff, der in dem Fläschchen *C* aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefel- oder Salzsäure und schweflige

die obere Erdschicht mit Schwefel durchsetzen, Solfaren, Lager, welche in der Tiefe liegen und in denen der Schwefel so innig mit dem sedimentären Gestein durchsetzt ist, dass er bergmännisch gewonnen werden muss.

Säure, die in dem Kolben *B* aus Kupfer und concentrirter Schwefelsäure durch Erhitzen entwickelt wird. Die Wand des Kolbens überzieht sich dann sehr bald mit einer Kruste von gelbem Schwefel. Der Schlauch *D* dient zum Ableiten der überschüssigen Gase (Roscoe und Schorlemmer). — Auch durch Zersetzung höherer Schweflungsstufen kann sich freier Schwefel gebildet haben. Eisenkies, Kupferkies geben z. B. beim Erhitzen freien Schwefel und Sulfüre von niedrigerem Schwefelgehalt. In den Kalksteinlagern scheint auf diese Weise der Schwefel entstanden zu sein. Die dazu nöthige Wärme kann entweder direct von unterirdischem Feuer oder von dem Verwittern der Schwefelmetalle geliefert worden sein. Auch durch Zersetzung von Gyps (schwefelsaures Calcium) durch faulende organische Substanzen ist Schwefel entstanden. Der Gyps wird dabei zuerst zu Schwefelcalcium reducirt und dieses geht dann an der Luft unter Abscheidung von Schwefel zum Theil in kohlensaures Calcium, zum Theil wieder in Gyps über. In Hamburg hat man z. B. beim Ausgraben eines alten Siels Schwefel in wohlausgebildeten Krystallen gefunden, der nur auf diese Weise entstanden sein kann. Ferner setzt sich Schwefel aus Schwefelquellen (d. h. aus Quellen, die Schwefelwasserstoff enthalten) als Schlamm oder fester Ueberzug ab. Wenn z. B. in Aachen bei der Kaiserquelle der grosse Stein über der Quelle weggenommen wird (alle 20 Jahre), finden sich an 100 Kg freier Schwefel. Der Schwefel ist hier ein Zersetzungsproduct des Schwefelwasserstoffs, der durch den Sauerstoff der Luft unter Bildung von Schwefel und Wasser zersetzt wird. Auch erdiger Schwefel kann so gebildet sein. Zu Swoszowice bei Krakau findet sich z. B. ein Lager von aus Schwefelwasserstoff abgeschiedenem Schwefel im Mergel, das sich von Nord nach Süd 8000 m, von Ost nach West 3200 m ausdehnt.

Nach Beobachtungen, welche C. A. Young [1]) auf der 8300 Fuss hoch [2]) gelegenen Station Sherman, Wyoming Territory, anstellte, findet sich auch in der Sonnenatmosphäre Schwefel.

Von den in der Natur vorkommenden Verbindungen des Schwefels sind zunächst die Schwefelmetalle zu erwähnen. Sie werden in der Mineralogie Glanze, Kiese oder Blenden genannt; Bleiglanz, Eisenkies, Zinkblende sind Verbindungen des Schwefels mit Blei, Eisen und Zink. Ausserordentlich verbreitet finden sich Schwefelsäure-Salze, von denen das bekannteste der Gyps ist (schwefelsaures Calcium), der oft in bedeutenden Lagern angetroffen wird, auch in der Ackererde, im Meerwasser, den Soolwässern, in vielen Quellwässern und Brunnenwässern vorkommt. — Die gasförmige Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff, Schwefelwasserstoff ist, wie schon erwähnt, der charakteristische Bestandtheil der sogenannten Schwefelwässer. — Viele organische Verbindungen, sowohl der Pflanzen als des Organismus der Thiere, enthalten Schwefel, so die stark riechenden Oele der Zwiebeln, des Knoblauchs und das Senföl, ferner die eiweissartigen Stoffe (Proteïnstoffe), wie Eiweiss, Kleber, die Fleischsubstanz (gegen 1 Procent), auch die Haare (bis zu 4 Procent), die Galle u. s. w. [3]).

[1]) Sill. Am. J. (3) 4, 356. — [2]) Die Beobachtungen waren also von den absorbirenden Einflüssen der Erdatmosphäre grösstentheils frei. — [3]) Nach Rühling finden sich folgende Schwefelmengen in Pflanzen und Thierstoffen: Im Legumin aus Erbsen 0·505, aus Bohnen 0·557; im Caseïn aus Kuhmilch 1·016; im Fibrin

In den Handel kommt der reine Schwefel theils in Cylindern von ein bis anderthalb Zoll Dicke, als Stangenschwefel, theils als zartes Pulver, als Schwefelblumen (*Flores sulfuris*). Wir werden unten sehen, dass dieser pulverige Schwefel nicht durch Pulverisiren des Stangenschwefels, sondern auf ganz andere Weise erhalten wird.

Die Eigenschaften des Schwefels, welche bei seiner Gewinnung in Betracht kommen, sind: seine Schmelzbarkeit, seine Verdampfbarkeit und seine Brennbarkeit. Der Schwefel schmilzt bei ungefähr 114^0 C. zu einer hellgelben, dünnen Flüssigkeit; diese wird, auffallenderweise, bei stärkerem Erhitzen immer dunkler und zähflüssiger; in noch höherer Temperatur kehrt dann die frühere Dünnflüssigkeit, nicht aber die hellere Farbe zurück; bei 440^0.C. beginnt das Sieden und verwandelt sich der geschmolzene Schwefel in rothbraunen Schwefeldampf. Ueber dem Bunsen'schen Brenner oder der Spirituslampe mit ringförmigem Dochte lässt sich der Schwefel mit Leichtigkeit aus einer kleinen Glasretorte destilliren. Der in den Hals der Retorte gelangende Schwefeldampf wird anfangs durch die kalte Luft, mit welcher er sich mischt, zu einem zarten, hellgelben Staube, den Schwefelblumen, verdichtet und in die Vorlage geführt; später, wenn die Temperatur im Apparate höher geworden ist, verdichtet er sich zu einer braunrothen Flüssigkeit, welche zähflüssig in die Vorlage fliesst und hier krystallinisch erstarrt. Man nimmt zu dem Versuche eine Retorte mit abgesprengtem, kurzem weitem Halse, und befestigt diesen in einem Halter. Erhitzt man nicht recht langsam, so tritt eine Explosion ein, sobald der Schwefel zu sieden beginnt; sie ist ganz ungefährlich, wenn der Hals der Retorte weit genug ist. Man lege deshalb die Vorlage nicht früher an, als bis diese Explosion stattgefunden hat, oder bis der Schwefeldampf in den Hals der Retorte tritt. Bei freiem Zutritt der Luft geschmolzen, entzündet sich der Schwefel und verbrennt mit blauer Flamme.

Bei weitem die grösste Menge des in den Handel kommenden Schwefels, etwa $^9/_{10}$ desselben, stammt aus Sicilien. Seine Lagerstätten erstrecken sich dort über einen grossen Länderstrich der Insel, welcher südlich von der Gebirgskette *delle Madonie* begrenzt ist und fast das ganze Gebiet der Provinzen Caltanisetta und Girgenti, sowie einen Theil der Provinz Catania bis nach Caltagirone, Rommacca und Centuripe hin umfasst. Isolirte Lager finden sich ferner noch bei Lercara in der Provinz Palermo und bei Gibellino in der Provinz Trapani. Die Zahl der Schwefelgruben in diesen Districten war nach einer statistischen Zusammenstellung für das Jahr 1872 mehr als 250 mit einer jährlichen Gesammtproduction von 1 861 700 metrischen Quintalen.

Das Vorkommen von Schwefelschichten lässt sich fast immer hinreichend aus charakteristischen Kennzeichen an der Oberfläche erschliessen. Sehr häufig findet sich dort ein körniges, leicht zu pulverisirendes, weiss-

aus arteriellem und venösem Blut 1·319; im Kleber aus Weizenmehl 1·134; im Pflanzenalbumin aus Erbsen 0·79, aus Kartoffeln 0·969; im Albumin aus Eiern 1·748, aus Blutserum 1·386; im Krystallin aus der Krystalllinse von Ochsen 1·227; in der Blase 1·354; im Knorpel 0·676; in Hausenblase 0·727 Proc. Schwefel. Nach Baudrimont sind im Bernstein 0·24 bis 0·48 Proc. Schwefel enthalten, in der Schafwolle nach Groth bis 3·4 Proc. In der trocknen organischen Substanz des menschlichen Körpers, welche etwa 11 Kg ausmacht, findet sich etwa 1 Proc. Schwefel, also sind im ganzen Körper über 100 g Schwefel enthalten.

liches Gestein, welches vorzugsweise aus Gyps besteht und von den Bergleuten *briscale* genannt wird. Man braucht meist nur dem Gange dieses Briscale zu folgen, um auf ein Schwefellager zu treffen. Auch das Vorkommen kieselführenden Kalksteins, sowie das Auftreten von Schwefelquellen gelten bei Aufspürung von Schwefellagern als willkommene Anhaltspunkte.

Das von dem gediegenen Schwefel durchsetzte Gestein wird meistens auf sehr rohe und nichts weniger als rationelle Weise bergmännisch gefördert, doch sind hierin in neuerer Zeit bemerkenswerthe Fortschritte gemacht worden. Meistens wird das Lager durch eine Grundstrecke aufgeschlossen und die mittelst Querstrecken erhaltenen Felder unter Zurücklassung von Sicherheitspfeilern abgebaut [1]). Die ausgehauenen Räume bilden grosse unregelmässige Weitungen von 8 bis 15 m Weite und 30 m Höhe mit verlorenen Pfeilern von $3^1/_2$ m Stärke. Nicht selten kommt es bei dieser Betriebsweise vor, dass der ganze Bau zusammenbricht. Die Bergleute, welche die Schwefelerze fördern, heissen *picconieri*, sie arbeiten unter der Leitung von Aufsehern, welche den Namen *capomastri* führen. Das Ausspalten der Erze geschieht mit einem 6 Kg schweren Hammer (*piccone*), welcher auf der einen Seite zugeschärft ist. Nur äusserst selten bedient man sich des Schiesspulvers, nur dann, wenn die Gangart aus dem härtesten Kalkstein besteht. Die Förderung der Erze geschieht in fast ganz Sicilien durch Menschenkraft. Tausende von Jungen im Alter von 8 bis 10 Jahren (*manuali*) tragen die Erze auf der Schulter oder auf dem Rücken bis zur Mündung der Grube und auch von da aufwärts. Nur wenn die Gruben eine grössere Tiefe als 100 m erreicht haben und wenn Wasser zu bewältigen ist, werden Maschinen angewandt. Die Erze werden an der Mündung der Grube zu regelmässigen Haufen (*catasta*) aufgestürzt und diese nach dem Volum gemessen. Als Maasseinheit dient die *cassa*, ein Gefäss von 2·5 bis 5 cbm Inhalt.

In neuerer Zeit hat man angefangen, den Betrieb etwas rationeller zu gestalten. So wird seit 1868 in der Solfara von Grotta calda das Gestein in Schachten gefördert und es hat sich dies so vortheilhaft erwiesen, dass das System auch in den Solfaren von Floristella, von Gallizzi und in anderen minder wichtigen eingeführt ist. Auch die Dampfkraft wird jetzt in vielen Gruben in ausgedehnterem Maassstab als früher angewandt.

Es gibt in Sicilien im Allgemeinen drei Classen von Erzen:

	Wirklicher Gehalt	Ausbeute
Reichste Erze	30 bis 40 Proc.	20 bis 25 Proc.
Reiche „	25 „ 30 „	15 „ 20 „
Gewöhnl. „	20 „ 25 „	10 „ 15 „

[1]) Bei der folgenden Schilderung der Schwefelgewinnung in Sicilien bin ich hauptsächlich dem Aufsatz von Lorenzo Parodi (nach dem Anzuge von A. Barbaglia) in A. W. Hofmann's Bericht der Wiener Weltausstellung gefolgt.

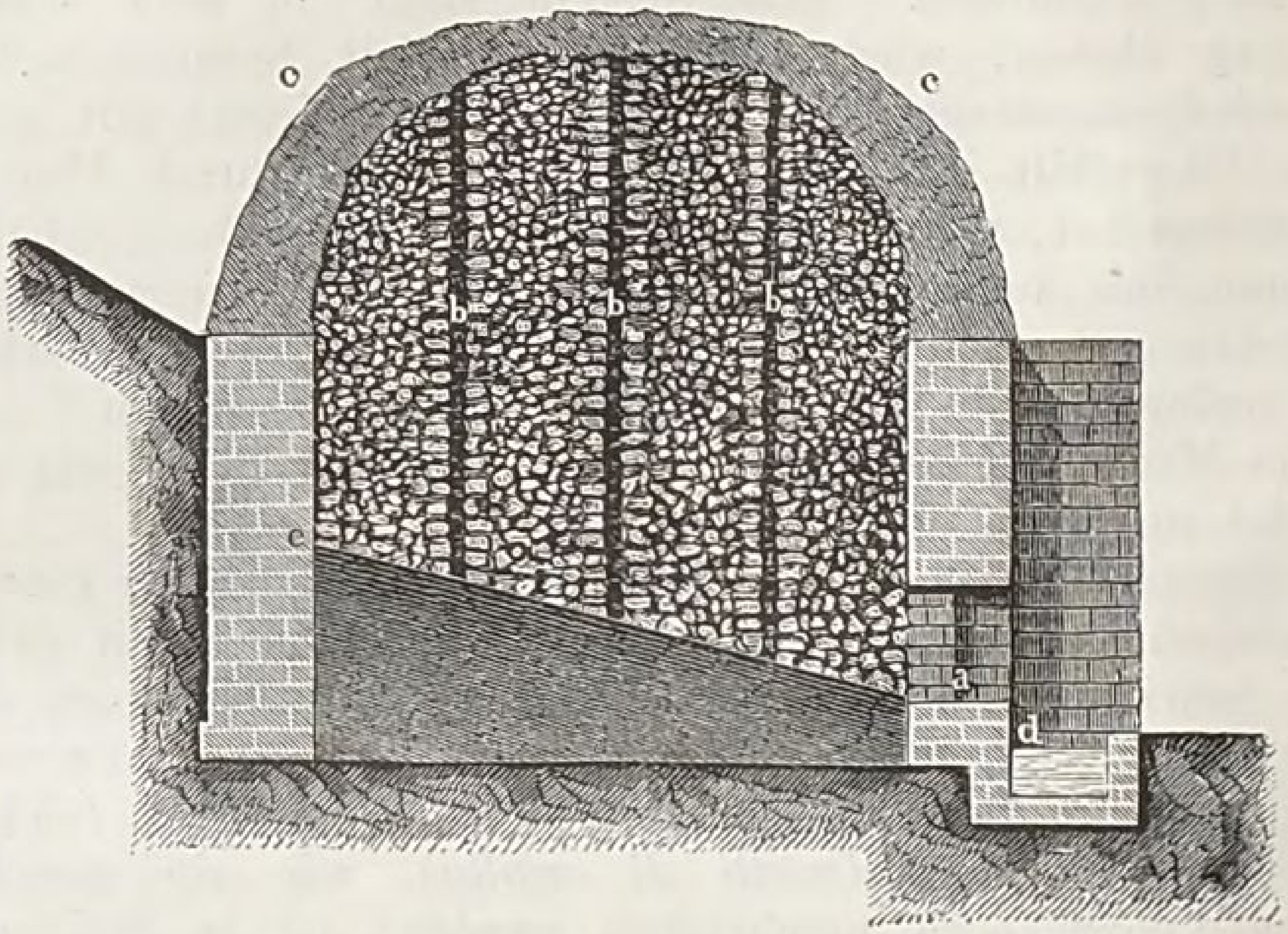
Ausserdem finden sich Anhäufungen von durch Auswaschungen entstandenen pulvrigem Schwefel (*talamone*), der bis 80 Proc. reinen Schwefel enthalten kann. Aus allen diesen Erzen wird der Schwefel durch Ausschmelzen gewonnen.

Die zuletzt erwähnten Anhäufungen werden in grossen eisernen Kesseln ausgeschmolzen. Das Gestein sinkt in dem schmelzenden Schwefel zu Boden, wird von Zeit zu Zeit herausgefischt, neues Material wird eingetragen und so fort, bis der Kessel mit geschmolzenem Schwefel gefüllt ist. Nachdem sich derselbe durch Absetzen möglichst geläutert hat, wobei man ihn natürlich dünnflüssig erhalten muss, schöpft man ihn aus und giesst ihn in nasse Holzformen, in denen er zu Blöcken erstarrt. Es leuchtet ein, dass bei diesem Verfahren viel Schwefel verloren geht, da dem aus dem Kessel gezogenen Gesteine eine bedeutende Menge Schwefel anhängt und auch der Bodensatz noch reich an Schwefel ist.

Für die gewöhnlichen Erze bediente man sich früher einer anderen sehr primitiven Ausschmelzvorrichtung, welche man mit dem Namen *calcarelle* bezeichnete. Das Ausschmelzen in gusseisernen Apparaten (*doppioni* genannt, weil sie, Retorte und Vorlage, paarweise stehen), wie sie in einigen Solfaren der Romagna üblich sind (siehe unten), oder in Thongefässen (*pignatti di argilla*), wie sie gewöhnlich in chemischen Lehrbüchern beschrieben werden, ist in Sicilien niemals in Gebrauch gewesen. Man grub in den Boden runde Vertiefungen von 2·5 m Durchmesser und etwa 4 dm Höhe, in deren Mitte der Picconiere die Schwefelerze zu einem hohen Haufen aufschichtete, zündete die Haufen am Abende an und schöpfte am anderen Tage den flüssigen Schwefel, der sich in dem äusseren Ringe der Vertiefung angesammelt hatte, aus. Dieses Verfahren verursachte nur unerhebliche Kosten, lieferte aber auch nur eine geringe Ausbeute; nur ein Drittel des in den Erzen enthaltenen Schwefels wurde im freien Zustande erhalten, zwei Drittel wurden zur Belästigung der Umwohner und zur schweren Schädigung der benachbarten Felder als schweflige Säure in der Atmosphäre verbreitet. Diese Methode ist daher seit 1850 verlassen und der *calcarelle* in *calcaroni* umgewandelt. Letztere sind, wie schon die Form des Wortes andeutet, nichts anderes als den beschriebenen ähnliche Vorrichtungen, welche aber in sehr viel grösserem Maassstabe und in verbesserter Weise ausgeführt sind. Die Calcaroni sind grosse runde Vertiefungen von halbkreisförmigem oder halbelliptischem Querschnitt, von einem Durchmesser von etwa 10 m und einer Tiefe von 2·5 m. Sie werden in der Regel in Localitäten angelegt, wo das stark abfallende Erdreich gestattet, von aussen eine Verbindung mit dem unteren Theile des Calcarone herzustellen, dessen Boden man nach dieser Stelle hin eine starke Neigung gibt. Fig. 187 (a f. S.) gibt eine Ansicht von einem solchen, mit schwefelhaltigem Gestein schon beschickten Calcarone oder Ofen. Die Sohle desselben besteht aus zwei geneigten Flächen, die in der Mitte zusammentreffen, der Spalte *a*, der Abflussöffnung, entsprechend, und welche nach dieser zu bedeutenden Fall haben. Die Spalte *a* (welche den seltsamen Namen *la morte* trägt) wird mit kleinen Steinen und Gypsbrei zugesetzt, der Ofen mit dem schwefelhaltigen Gesteine so besetzt, dass dies die Umfangsmauer hoch überragt und dann mit einer Lage ausgeschmolzenen

bröcklichen Gesteins bedeckt (*camicia*). Die grösseren Stücken kommen auf die Sohle des Ofens und bisweilen bildet man bei dem Besetzen senkrechte Canäle *bb* aus grossen Stücken, um die gleichförmige Verbreitung

Fig. 187.



des Feuers zu sichern. Das Ausschmelzen erfolgt durch die Hitze, welche ein Theil des Schwefels beim Verbrennen liefert. Man entzündet nämlich die Beschickung des Ofens oben durch Stroh oder Reissig, die in schmelzenden Schwefel getaucht sind, und lässt die Verbrennung langsam nach unten fortschreiten, wobei die Decke zum Mässigen und Reguliren derselben dient. Der unverbrannte, geschmolzene Schwefel — *olio* nennen ihn die Arbeiter — saigert und destillirt nach unten ab und sammelt sich endlich auf der Sohle des Ofens in geschmolzenem Zustande. Sobald derselbe hoch genug steht, lässt man ihn in den Behälter *d* ausfliessen, indem man die Ausfüllung des Spalts durchbohrt und zwar zuerst oben. Aus dem Behälter schöpft man den Schwefel in befeuchtete Formen aus Pappelholz (*gavite*), welche die Gestalt von abgestumpften Pyramiden besitzen. Auf diese Weise werden Brode von 50 bis 60 Kg — *balate* — erhalten, welche ohne Weiteres in den Handel gelangen. Das Ablassen und Giessen des Schwefels wird nicht überall in gleicher Weise betrieben. In einigen Gruben lässt man den Schwefel bis zum Schluss des ganzen Brandes sich ansammeln, um ihn alsdann auf einmal auslaufen zu lassen, in den meisten zapft man aber den Calcarone im Laufe von 24 Stunden zwei- bis dreimal an und entfernt so den Schwefel, der mittlerweile geschmolzen ist. Die Entleerung des Calcarone und seine Vorbereitung für eine neue Beschickung werden von Arbeitern besorgt, welche *scalcaratori* heissen. Die Arbeiter, welche den Calcarone beschicken, führen den Namen *riempitori*.

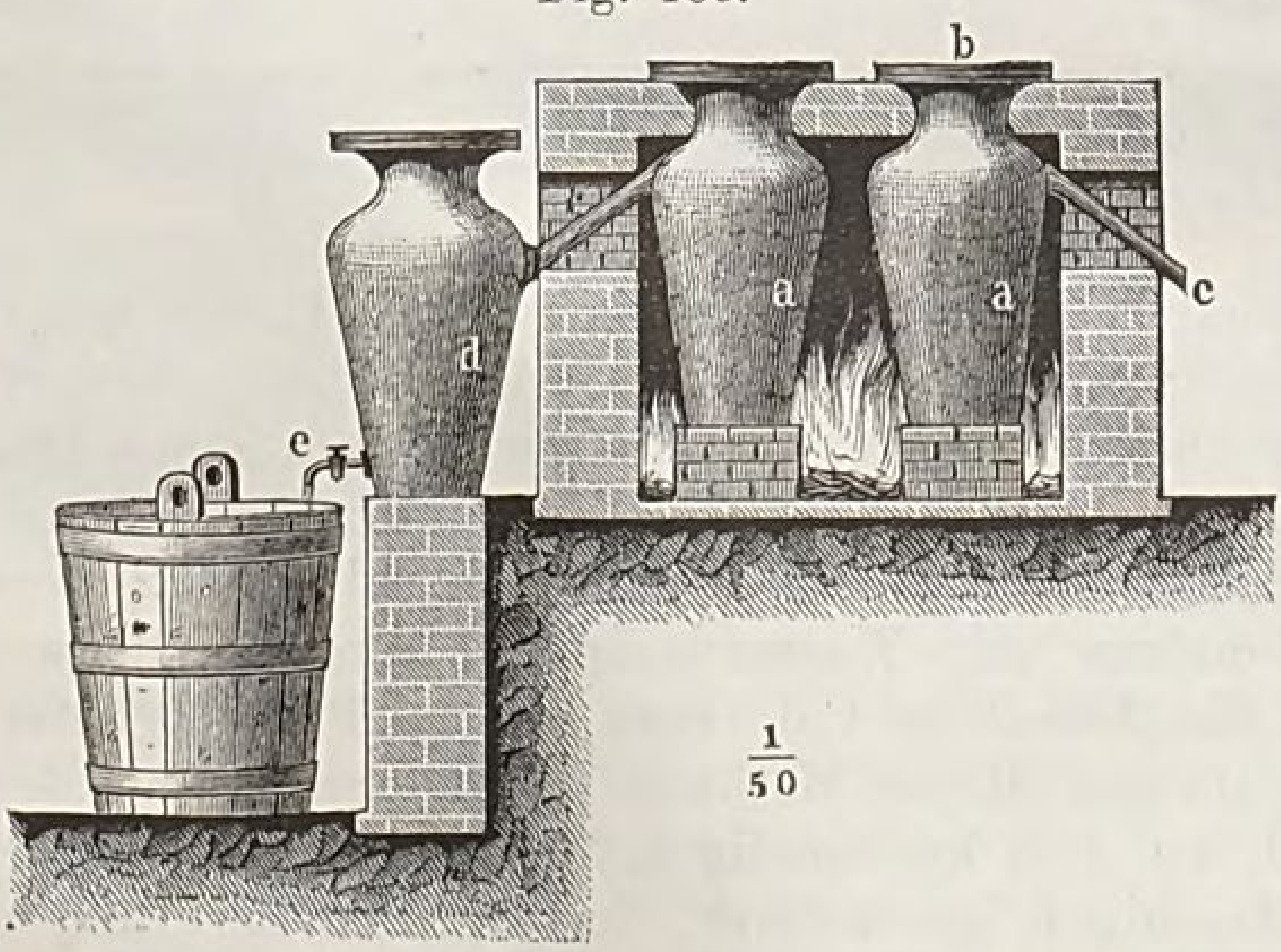
Die Calcarone haben oft eine bedeutende Grösse, ein Ofen, welcher 800 cbm fasst, liefert gegen 4000 Centner Schwefel und der Process des Ausschmelzen dauert etwa 2 Monate. Das Verfahren belästigt die Umgebung sehr durch die entweichende schweflige Säure, so dass auf den meisten Werken die Arbeit während des Sommers ruhen muss, um die

Klagen wegen Beschädigung der Ernte zu vermeiden. Auf den grossen Schmelzereien, wo fortwährend gebrannt wird, müssen die Calcaroni wenigstens 200 m von bewohnten Städten und 100 m von bebauten Feldern zurückbleiben.

In den Schwefelgruben von Madora (Provinz Lercara), wo sehr schwefelarme Erze verarbeitet werden, wendet man einen von Durand construirten Ofen an. Er besteht aus einer gemauerten viereckigen Kammer von 2 m Weite, mit geneigtem Boden und mit einer gewölbten Verdachung, in deren Mitte sich eine Oeffnung zur Beschickung und Entleerung des Ofens befindet. In dem unteren Theile der Vorderwand ist die Ausflussöffnung, und auch auf beiden Seiten befindet sich eine Oeffnung, die eine zum Anbrennen des Ofens, die andere zur Entfernung der Verbrennungsproducte. Ein sehr sinnreicher, von C. Hirzel 1861 construirter Ofen, bei welchem jeder Verlust, sei es durch Sublimation, sei es durch Entzündung des Materials, vermieden werden sollte, erwies sich in der Praxis als zu complicirt. Ebenso hat sich ein von J. Gill eingerichteter Apparat, welcher die Schmelzung des Schwefels mit Hülfe heisser von Sauerstoff befreiter Luft bezweckt, sowie ein von H. Keyser erdachtes System, den Schwefel durch Sublimation in gusseisernen oder thönernen Retorten zu gewinnen, nicht bewährt.

Auf den Schwefelwerken des continentalen Italiens wird der Schwefel durch Destillation aus dem schwefelhaltigen Gestein gewonnen. Der früher ganz allgemein dazu dienende Apparat ist in Fig. 188 abgebildet. *a* sind

Fig. 188.

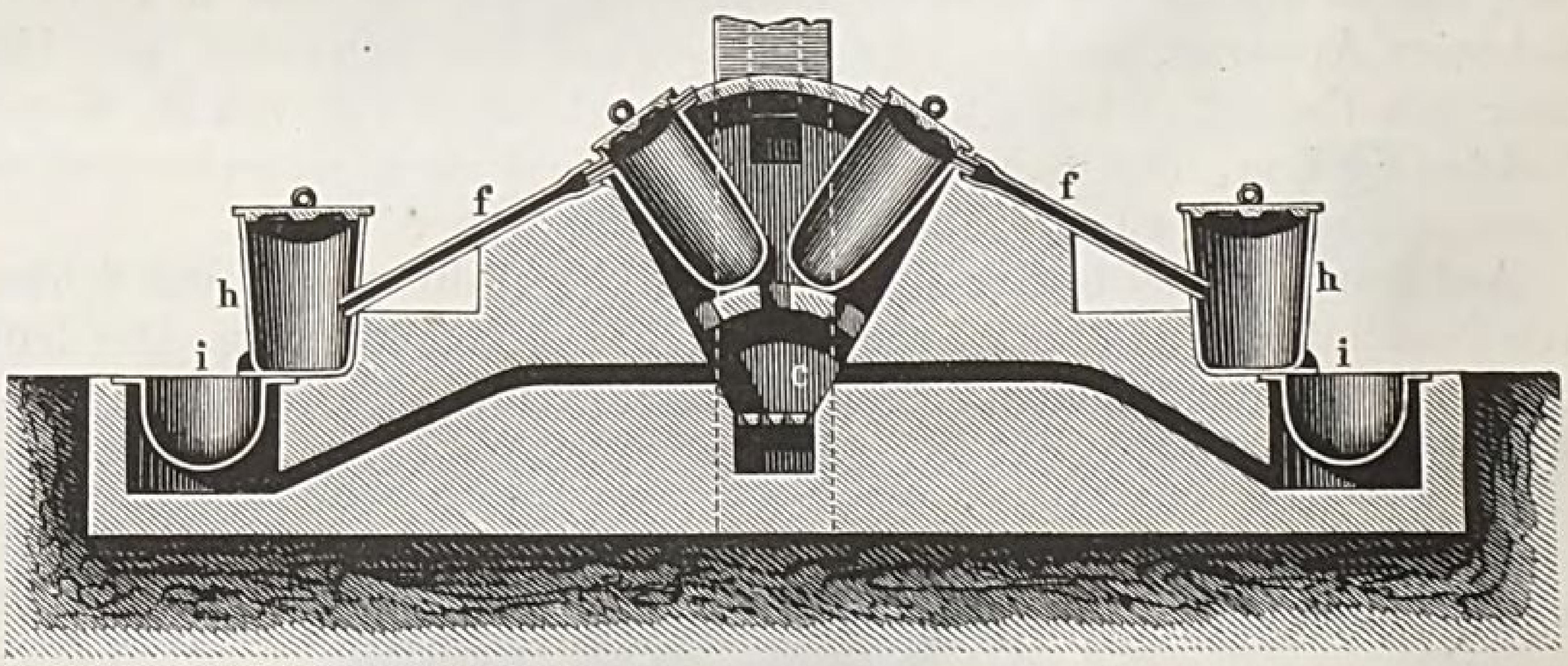


Töpfe aus gebranntem Thon; sie stehen in zwei Reihen zu 6 bis 8 Stück in einem länglichen Ofen, haben eine weite Halsöffnung *b* und seitwärts ein Abzugsrohr *c*, das in die als Vorlagen dienenden Töpfe *d* tritt. Nachdem die Töpfe *a* durch die Oeffnungen *b* beschickt sind und man diese Oeffnungen durch gut lutirte Deckel geschlossen hat, wird mit Holz geheizt, das man zwischen die Postamente schiebt, auf denen die Töpfe stehen. Der Schwefel verdampft, der Dampf verdichtet sich in den Vorlagen zu flüssigem Schwefel und wird durch *e* entweder unmittelbar in die Formen oder in ein Gefäss mit Wasser abgelassen.

Jetzt sind die Thongefässe meist durch grössere gusseiserne in den Doppioni ersetzt, wie sie Fig. 189 zeigt. Ueber dem Gewölbe *c*, unter

welchem sich der Feuerungsraum *c* befindet, sind 8 gusseiserne Retorten von eiförmiger Gestalt angebracht, welche 1 m hoch und 0·52 m weit sind. Durch die Rohre *f* gelangt der Schwefeldampf in die Condensatoren *h* (von 0·6 m Weite und 0·8 m Höhe) und aus diesen der geschmolzene Schwefel in die Bassins *i*. Eine volle Operation dauert 12 Stunden, eine Retorte verarbeitet in 21 Stunden 300 Kg Erz. Die Doppioni eignen sich nur für kleine Production, verlangen wenig oder gar nicht feuchtes Erz und viel Brennmaterial. Ausserdem nutzen sich die Retorten rasch ab. Es ist deshalb an einigen Orten die Anwendung derselben aufgegeben und das Ausschmelzen der Erze mit überhitztem Dampf eingeführt. Diese Methode ist schon vor vielen Jahren von J. Gill vorgeschlagen, aber erst im Jahre 1868 von Thomas in Palermo im Grossen angewandt und darauf von einer Gesellschaft (*Società privilegiata per la fusione dello solfo in Italia*) patentirt worden. Theoretisch sollte für den Zweck ein Dampf

Fig. 189.



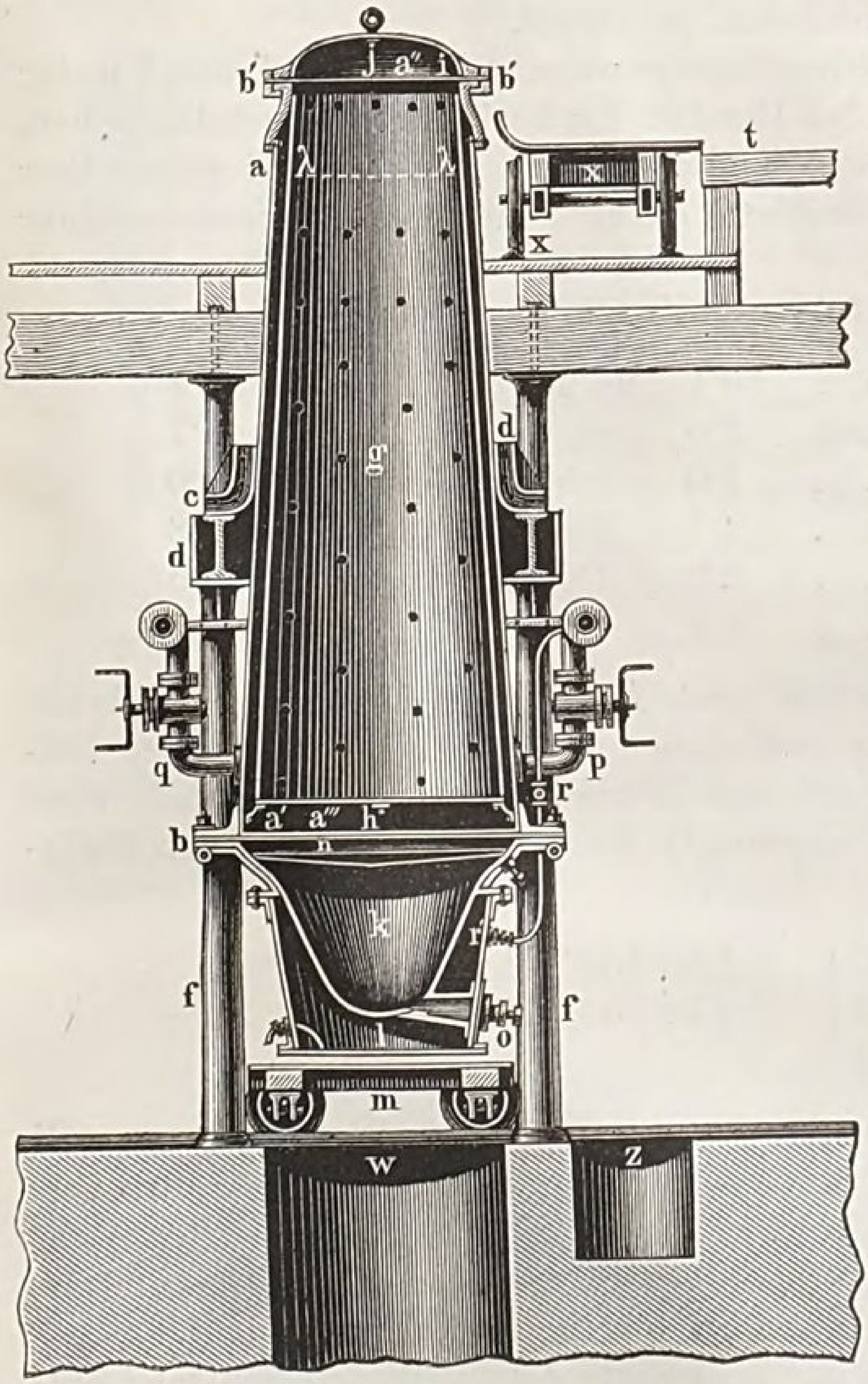
von 2 Atmosphären Spannung genügen; in der Praxis zeigt es sich aber, dass man einer Spannung von 3 bis 3·5 Atmosphären bedarf. Der Process gibt eine sehr gute Ausbeute. In einer wohlgelungenen Operation sollen nicht mehr als 5 Proc. des in dem Erz enthaltenen Schwefels zurückbleiben, so dass man also aus einem Mineral von 22 Procent Schwefel durch Ausschmelzen mit Wasserdampf 21 Procent Schwefel gewinnen soll, während die Arbeit im Calcarone nur 15 Procent liefert.

Die Einführung dieser Methode in Sicilien ist an dem Mangel an Brennmaterial, an dem kostspieligen Metallapparate und den Transportkosten der Maschinen gescheitert, in der Provinz Rom aber von der französischen Gesellschaft der Gruben von Latera mit Erfolg durchgesetzt worden. Es wird dort ein von Gritti construirter verticaler Apparat angewandt[1]), wie ihn Fig. 190 zeigt. *g* ist ein Schacht aus Eisenblech, mit Löchern versehen, und dient zur Aufnahme der Schwefelerze. Er ist von einem äusseren konischen Ofenschacht *a* von 3 m Höhe, 0·65 m oberer und 1·22 m unterer Weite umgeben, der an gusseiserne Flantschen *b'b'* angenietet ist. *a'* ist die untere Mündung des Schachtes *a*, *a''* obere Mündung des Innenschachtes *g*, die durch einen gusseisernen Deckel *i* mit Kautschukdichtung verschlossen und mit einem eisernen

[1]) Encyklopädisches Handbuch der technischen Chemie von Bruno Kerl und F. Stohmann, 3. Aufl., 1877, 6. Bd., S. 31.

Ring j als Handhabe versehen ist, a''' ein Rost am unteren Ende des Schachtes g, aus zwei halbrunden durchlöcherten und an Charnieren beweglichen Eisenplatten bestehend, welche durch zwei Schrauben h während des Beschickens mit Erz horizontal gehalten werden, beim Zurückziehen der Schrauben aber nach unten klappen. k ist ein gusseiserner Recipient von 0·88 m Höhe und 1·12 m Weite, oben mit dem Mantel b umgeben und auf einem Wagen m transportabel. Der Dampf tritt durch das Rohr p ein, welches seitlich mit Mano- und Pyrometer versehen ist, und durch das Rohr q wieder aus. Durch r' kann Dampf in den Raum l eintreten, um den Recipienten k auf der Temperatur des schmelzenden Schwefels zu erhalten. n ist eine siebförmig durchlöcherte Gussplatte, o Hahnrohr zum Ablassen des Condensationswassers und des geschmolzenen Schwefels. Der Aussenschacht, der Recipient und die Rohre sind mit schlechten Wärmeleitern umgeben. Bei der Ausführung des Processes wird der Deckel i geöffnet, dann drei Wagen voll Erz, welche auf den Schienenwegen x zugeführt werden, in den Innenschacht gestürzt, der Recipient k angebracht und dann Dampf zugelassen. Zuerst verdichtet sich viel Wasser, welches bei o abgelassen wird, bis die Temperatur auf 125 bis 135° C. gestiegen ist. Nach 30 bis 50 Minuten ist dann der Schwefel ausgeschmolzen und wird nach Abstellung des Dampfes durch o in das Gefäss z' abgelassen. Darauf wird der Recipient k entfernt, der Schacht g bei c geöffnet und durch Zurückziehen der Schrauben h, wodurch der Rost zurückklappt, das entschwefelte Erz in den 8 m tiefen Schacht w von 0·9 m Weite hineingestürzt. Jede Operation mit 1300 bis 1400 Kg 13procentigem Erz liefert etwa 165 Kg Schwefel mit 130 Kg Eichenholz und 10 Proc. Wasser.

Fig. 190.



H. C. Bollmann hat den Vorschlag gemacht (1867), die Schwefelerze auf nassem Wege mit Schwefelkohlenstoff (CS_2), in welchem Schwefel leicht löslich, zu entschwefeln. Versuche, welche 1868 in Bagnoli bei Neapel ausgeführt wurden, gaben sehr schlechte Resultate, in Swoszowice bei Krakau dagegen ist das Verfahren seit 1873 nach Winkler's Einrichtung durchgeführt. Die Extraction des Erzes geschieht bei drei Auf-

güssen von Schwefelkohlenstoff in grossen gusseisernen Cylindern; die Schwefellösung wird mittelst Wasserdampf destillirt und fast die ganze Menge sehr reinen Schwefels erhalten. Der Verlust an Schwefelkohlenstoff beträgt nur $^1/_2$ Proc. und weniger. Es werden in Swoszowice monatlich an 25000 Kg Schwefelkohlenstoff producirt.

Der in Sicilien durch Ausschmelzen gewonnene Schwefel kommt unter dem Namen Rohschwefel in den Handel. Er besteht aus krystallinischen, durch Zerbröckeln der Blöcke entstandenen Stücken, von meist graugelber Farbe, ist nicht völlig rein, sondern enthält mehrere Procente erdiger Theile.

Nach Mène hat derselbe folgende Zusammensetzung:

Schwefel in CS_2 löslich .	90·1	96·2	91·3	90·0	88·7
Schwefel in CS_2 unlöslich	2·0	—	1·5	2·1	1·7
Kohlige Substanz . . .	1·0	0·5	0·7	1·1	1·0
Kalkstein oder Cölestin .	4·1	1·8	2·5	3·0	2·8
Kieselsand	2·3	1·5	3·3	2·8	5·5
Verlust	0·5	—	0·7	1·0	0·3.

Vielfach enthält der Schwefel auch Arsen und etwas Selen. Arsen ist die schädlichste Beimengung und auch nicht durch Destillation zu entfernen, der seltener vorkommende und kaum schädliche Selengehalt wird meist nicht berücksichtigt. Phipson[1]) fand in Schwefel aus den Solfataren Neapels:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Schwefel} & 87{\cdot}600\\ \text{Arsen} & 11{\cdot}162\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}80{\cdot}458\ \text{Schwefel}\\ 18{\cdot}304\ \text{Schwefelarsen}\end{array}\right.$$
$$\text{Selen}\quad 0{\cdot}264$$

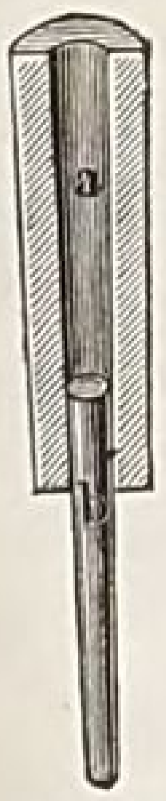
Für manche Zwecke kann der Rohschwefel ohne Weiteres verwandt werden, z. B. in den Schwefelsäurefabriken, um zu schwefliger Säure verbrannt zu werden, für andere Zwecke muss er aber raffinirt werden, d. h., muss er in reinen Schwefel verwandelt werden, meistens durch Destillation, da Umschmelzen und Absetzenlassen in der Regel nicht ausreicht.

Wie oben gesagt, erscheint der gereinigte oder raffinirte Schwefel entweder als Stangenschwefel oder als Schwefelblumen im Handel. Soll nur Stangenschwefel bereitet werden, so kann zum Destilliren des Rohschwefels ein sehr einfacher gusseiserner Apparat dienen. Derselbe gleicht im Wesentlichen einem hufeisenförmig gebogenen, mehrere Fuss weiten, gusseisernen Rohre, das an den Enden seiner beiden, nach unten gerichteten Schenkel halbkugellicht (kesselförmig) geschlossen ist. Der eine Schenkel dient als Destillirblase, der andere als Vorlage. Jener ist nämlich über einer Feuerung eingemauert und bis zur Mitte der oberen Biegung von Mauerwerk umgeben; dieser steht frei ausserhalb des Ofens, ruht nur unten auf und ist hier durch Mauerwerk vor zu starker Abkühlung geschützt. Ueber dem Ofen befindet sich ein Kessel, der von der abziehenden Feuerluft erwärmt wird, ehe diese in den Schornstein tritt; er dient zum Schmelzen des zu destillirenden Schwefels, aus ihm fliesst der geschmolzene Schwefel durch eine Röhre in den Destillationsschenkel. Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass an diesen, unten, ein weites Rohr angegossen ist, das durch

[1]) Chem. News, 5, 337.

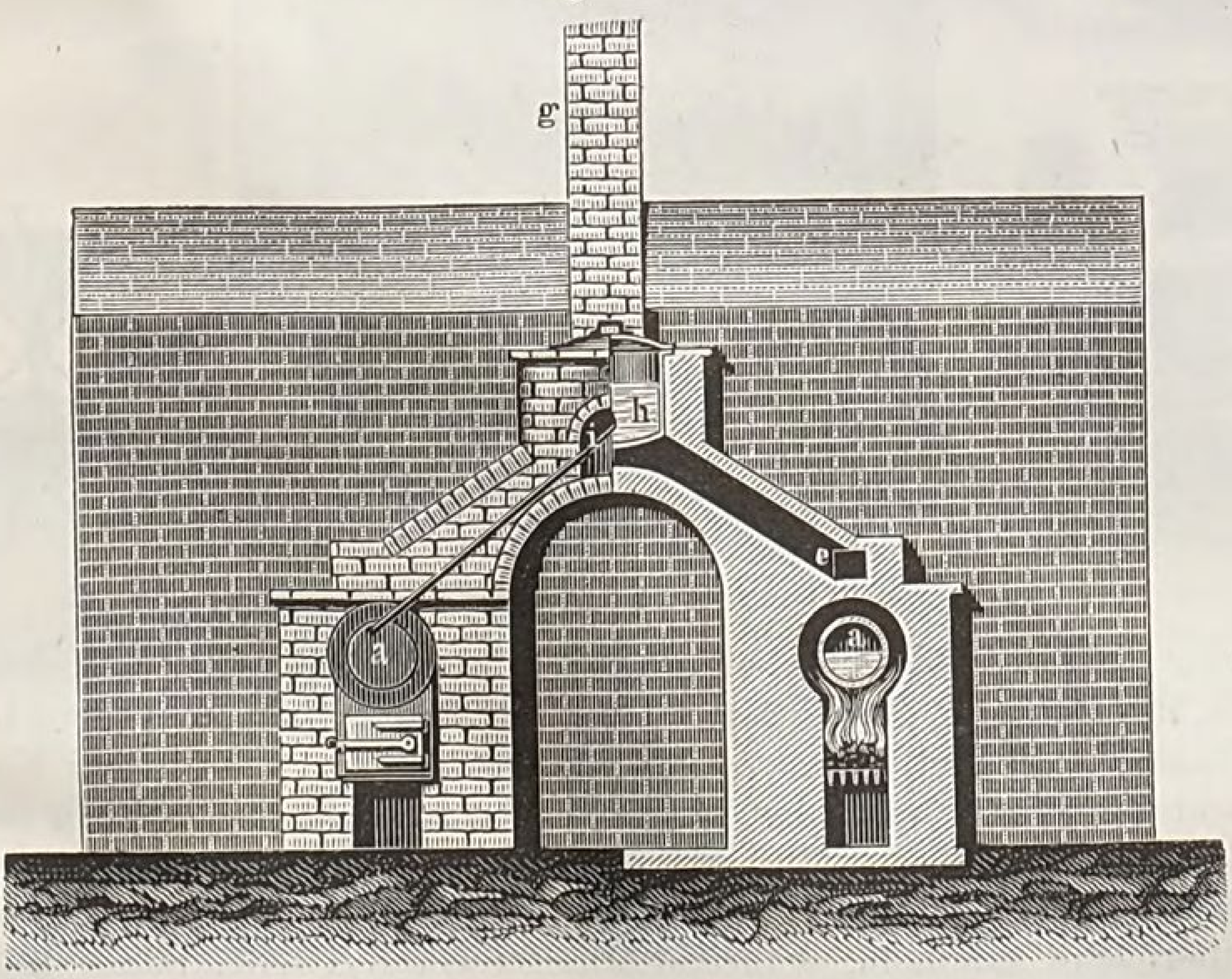
das Mauerwerk hindurchgeht und dessen Verschluss geöffnet wird, wenn nach längerer Zeit der bei der Destillation bleibende Rückstand herausgezogen werden soll. Eben so versteht es sich von selbst, dass an dem anderen Schenkel, dem Vorlegeschenkel, ein Rohr zum Ablassen des destillirten Schwefels vorhanden ist. Der abgelassene Schwefel wird in angefeuchtete hölzerne Formen gegossen, etwas konische Cylinder, welche an dem verjüngten Ende mit einem passenden Holzpflocke geschlossen sind, Fig. 191, oder (in neuerer Zeit) in cylinderartige Formen, die aus mehreren zusammengelegten und mit einer Zwinge beim Guss zusammengehaltenen Holzbrettern bestehen. Die Schwefelcylinder gehen nach dem Erstarren sehr leicht aus den Formen, man schichtet sie in Kästen über einander, damit sie sich recht langsam abkühlen, wodurch sie weniger zerbrechlich werden.

Fig. 191.



Der in Fig. 192 abgebildete, zur beliebigen Bereitung von Stangenschwefel oder Schwefelblumen dienende Apparat ist von Michel in Marseille construirt und von Feissat, Parry-Signoret und Lamy verbessert worden. Er besteht aus zwei Cylindern *a*, Fig. 192 u. 193, von 1·5 m Länge und 0·5 m Durchmesser, die sich vorn an ebenfalls eiserne aber aufwärts in Form eines Schwanenhalses gebogene Cylinder *b* anschliessen. Von dem Feuerraum *A*, der unter dem vorderen Theil von *a*

Fig. 192.

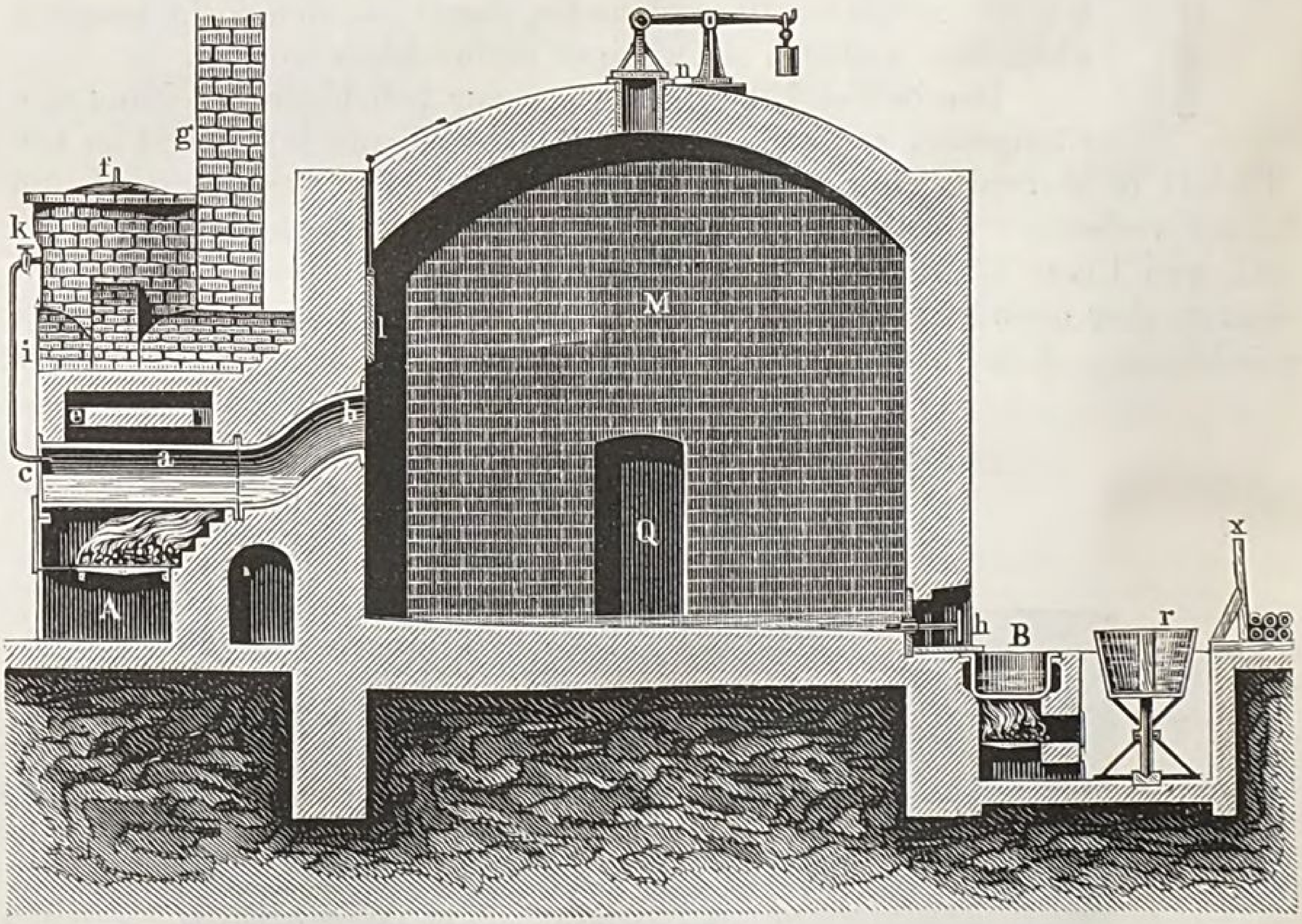


sich befindet, geht die Flamme durch *e* in die Züge um den Kessel *f*, schmilzt hier den in dem Kessel befindlichen Rohschwefel und zieht dann in den gemeinschaftlichen Kamin *g*. Der Schmelzkessel (1 m tief, 1 m im Durchmesser) steht durch Hahn und Rohr *i* mit dem Cylinder *a* in Verbindung. Aus den Cylindern gelangt der Schwefeldampf in die Kammer *M*, welche 7 m lang, 5 m tief, 2·3 m hoch ist, also 80 cbm fasst. *Q* ist eine geräumige Thüröffnung, die durch eine mit Blei überzogene Thür

von Eisenblech geschlossen ist, *l* ein Schieber zum willkürlichen Schliessen der Retorte. Am unteren Theil der einen Seite der Kammer ist ein schräger Ausschnitt, durch eine gusseiserne Platte geschlossen, in welcher sich ein Loch von 1 cm Durchmesser befindet, das durch die konische Stange *h* mehr oder weniger geschlossen werden kann. Der hier durchsickernde Schwefel fliesst auf eine Platte von Gusseisen und von da in den Kessel *B*, der auf einem Ofen steht. Neben demselben befindet sich ein Drehkübel *r*, der durch Scheidewände in sechs bis acht Fächer getheilt ist.

Soll vermittelst dieses Apparates Stangenschwefel dargestellt werden, so verfährt man folgendermassen: Für die erste Operation wird jeder der

Fig. 193.



Cylinder *a* mit je 300 Kg möglichst reinem und trocknem Rohschwefel gefüllt, die Cylinder geschlossen, dann zuerst der eine, und wenn hier die Destillation vollendet, der andere Cylinder erhitzt. Durch die Feuerung der beiden Cylinder wird der Kessel *f*, der mit 750 bis 800 Kg Schwefel gefüllt ist, hinlänglich erhitzt, so dass der Schwefel sich reinigt, das Wasser sich verflüchtigt und die leichteren Körper, Holztheile u. s. w., sich auf der Oberfläche sammeln, während die schweren Theile, Sand, Kalkstein, Schwefelkies u. s. w., sich zu Boden setzen. Sobald die Destillation in dem ersten Cylinder beendet ist, füllt man ihn jetzt durch das Rohr *F* mittelst des Hahns aus dem oberen Kessel *f* mit geschmolzenem Schwefel. Die durch den heissen Schwefeldampf stark erhitzte und sich deshalb ausdehnende Luft in der Kammer *M* entweicht durch die Oeffnung *n*, deren Verschluss durch ein Gegengewicht im Gleichgewicht gehalten ist, so dass die Luft ohne Spannung auszutreten vermag. Lässt man die Destillation unausgesetzt andauern, so steigt die Temperatur der Kammer bald über

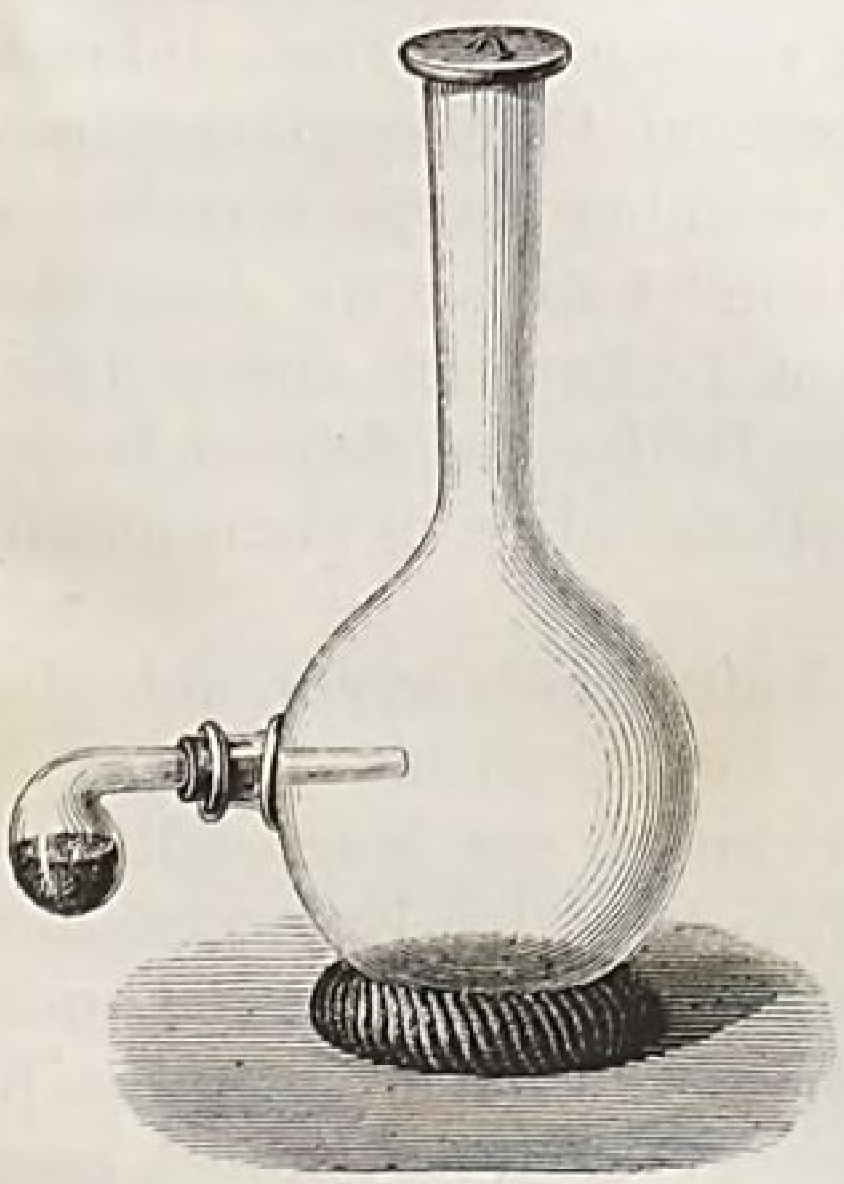
114°, so dass der Schwefel sich in flüssiger Form ansammelt. Sobald die Flüssigkeit in der Kammer 12 bis 18 cm hoch steht, lässt man durch Oeffnen des Hahnes *h* den Schwefel langsam in den erwärmten Kessel *B* fliessen, in dem Maasse, dass ein Arbeiter ihn fortwährend mit einem runden Löffel in die Formen von Holz, welche in dem Drehkübel *r* stehen, füllen kann.

Will man statt Stangenschwefel Schwefelblumen darstellen, so wird langsamer gearbeitet. Die Kammer erhitzt sich dann nicht so stark und der Schwefel condensirt sich in pulverförmiger fester Form. Man führt deshalb nur zwei Destillationen, jede von 150 Kg Rohschwefel, in vierundzwanzig Stunden aus. In Folge dessen sind die Productionskosten für dasselbe Productionsquantum Schwefelblumen höher als bei Stangenschwefel und daher der Preis der ersteren höher.

Andere zum Theil verbesserte Apparate finden sich in der Fabrik von de Wyndt & Comp. zu Merrem [1]) (Antwerpen, von Dujardin construirt), von Koch & Reis zu Dam (Antwerpen), zu Swoszowice [2]) und zu Waltham-Abbey [3]).

Um die Darstellung von Schwefelblumen in Vorlesungen zu veranschaulichen [4]), wendet man zweckmässig den Apparat, Fig. 194, an. In die seitliche Tubulatur eines grösseren Kolbens ist eine kleine weithalsige Retorte eingesetzt, die mit Schwefelstücken gefüllt ist. Sobald die Retorte genügend erhitzt ist, treten die Schwefeldämpfe in den Kolben ein und condensiren sich an den Wandungen desselben als feines Mehl. Mitunter tritt bei dem Erhitzen des Schwefels eine schwache, ungefährliche Verpuffung ein. Um das Entweichen von Schwefeldämpfen zu verhindern, bedeckt man die Oeffnung des Kolbenhalses mit einem Porcellantiegel.

Fig. 194.



Wie manche Oxyde der Metalle in höherer Temperatur einen Theil ihres Sauerstoffs entlassen und dadurch zu sauerstoffärmeren Oxyden werden (S. 34), so entlassen auch manche Sulfurete der Metalle (Schwefelmetalle) beim Erhitzen einen Theil des Schwefels. Die in der Natur ziemlich häufig vorkommende

[1]) Dingl. pol. J. **142**, 395. — [2]) Berg- und hüttenm. Zeitung 1862, 1, 15; Wagner's Jahresber. 1862, 199. — [3]) Smith, Handbook of the manufacture and proof of gunpowder, London, 1870, 32.

[4]) Otto macht hierbei in der vorigen Auflage folgende Anmerkung: Ich habe einen Apparat zusammengestellt, um die Bildung der Schwefelblumen in den Vorträgen zu veranschaulichen. Auf einem Boden von Holz ruht, in einem Falze, ein vierseitiger Kasten, der drei Seitenwände von Glas, die vierte von Pappe hat und dessen Decke ebenfalls aus Pappe besteht. — In der letzten ist eine kleine Klappe vorhanden. In der Seitenwand, welche von Pappe ist, befindet sich eine runde Oeffnung, durch welche der kurze Hals einer Retorte in den Kasten tritt. Die Retorte, mit Schwefel, wird über einer Berzelius'schen Lampe hinreichend stark erhitzt. Sobald der Schwefeldampf in den Hals der Retorte sich erhoben hat, sieht man den Schwefelstaub in die Kammer wirbeln.

Verbindung des Eisens mit Schwefel, welche den Namen Eisenkies oder Schwefelkies führt und welche nach der Formel FeS_2 zusammengesetzt ist (Eisenbissulfuret, Zweifach-Schwefeleisen), verhält sich auf diese Weise, gibt beim Glühen etwa ein Drittel des Schwefels aus und es bleibt eine niedrigere Schweflungsstufe des Eisens zurück:

$$3\,FeS_2 = Fe_3S_4 + S_2.$$

Man benutzt deshalb in einigen Gegenden den Schwefelkies zur Gewinnung von Schwefel, indem man ihn in eisernen oder irdenen konischen Röhren (Schwefelröhren) erhitzt, welche neben einander, etwas geneigt, über einer Feuerung liegen und zwar so, dass beide Enden aus dem Mauerwerk hervorragen. Das höher liegende weitere Ende, durch welches man den Schwefelkies einträgt und aus welchem man, nach dem Abtreiben, den Rückstand, die Schwefelbrände, Abbrände, auszieht, ist während des Treibens mit einer Scheibe verschlossen und verschmiert; aus dem vorderen engeren Ende tritt der Schwefeldampf oder der flüssige Schwefel in gusseiserne Vorsetzkästen, in denen sich Wasser befindet. Die Ausbeute beträgt nur etwa 15 Procent, weil man, um Schmelzen zu vermeiden, nicht zu stark erhitzen darf. Die Abbrände werden auf Eisenvitriol benutzt. Nur wo dies mit Vortheil geschehen kann und wo das Heizmaterial sehr billig ist, verlohnt es sich, auf diese Weise Schwefel zu gewinnen.

In Frankreich in den Departements Gord, Herault, Aisne, Oise, in Schweden wird der Schwefelkies in Schachtöfen erhitzt. Von der Form eines Kalkofens besitzen sie unter der Mündung einen gemauerten, anfangs geneigten, dann horizontal fortgehenden hölzernen Condensationscanal. Man bringt den Schwefelkies durch einen mit Verschlussklappe versehenen Rumpf auf eine Brennmateriallage ein und entzündet diese, wo dann das in Brand gerathene Erz bei dem beschränkten Luftzutritt einen Theil Schwefel abgibt. Dies Verfahren gibt etwa die Hälfte des Schwefels der Pyrite, während bei dem vorher beschriebenen (Destillation in Thonröhren) nur ein Drittel erhalten wird.

Beim Erhitzen von Schwefelkies unter Luftzutritt verbrennt der Schwefel desselben zu schwefliger Säure und das Eisen zu Eisenoxyd. Das so behufs der Entschweflung ausgeführte Erhitzen des Schwefelkieses und anderer schwefelhaltiger Erze wird das Rösten der Erze genannt. Werden Schwefelkies oder Schwefelkies enthaltende Erze in dickeren Lagen, in Rösthaufen, geröstet, wobei sie von selbst fortfahren zu brennen, nachdem sie durch die Holzlage, auf welche sie gelegt sind, entzündet sind, so treibt die Hitze, welche bei dem Verbrennen der unteren Erzschichten frei wird, aus den darüber liegenden Schichten den Antheil Schwefel des Kieses aus, welcher bei dem Abtreiben in den Schwefelröhren ausgetrieben wird. Der Schwefeldampf verdichtet sich in der Decke des Rösthaufens und der flüssige Schwefel fliesst in angebrachte Vertiefungen, aus denen

Vor dem Beginne des Processes kann man in der Kammer etwas Schwefel abbrennen (die Klappe in der Decke dient dazu), um der Luft den Sauerstoff zu entziehen, Entzündung zu verhüten. Auch ohne die Kammer, den Kasten, zeigt sich begreiflich die Bildung der Schwefelblumen in dem Halse der Retorte; der gelbe Staub gelangt in die Luft und legt sich auf einer Glasplatte an, die man passend hält. — Nicht selten tritt in der Retorte eine Verpuffung ein, die ungefährlich ist, wenn der Hals der Retorte weit und kurz ist (Seite 517).

er von Zeit zu Zeit ausgeschöpft wird. Auf diese Weise gewinnt man z. B. am Harze bei dem Rösten der Rammelsberger Erze etwas Schwefel, erhält aber von den 50 Procenten Schwefel des Erzes nur etwa 1 Procent. Hier und da bilden sich auf den Rösthaufen auch Schwefelkrystalle. Ein grosser Theil des Erzes wird aber jetzt in Oefen geröstet, um die schweflige Säure in Schwefelsäure zu verwandeln, wobei man etwa 16 Procent Schwefel des Erzes nutzt.

Geschieht das Rösten der kiesigen Erze in Oefen, mit denen lange Abzugscanäle in Verbindung stehen (wie z. B. in Fahlun), so lagert sich in diesen der verdampfte und verdichtete Schwefel ab. Man erhält etwa 2·7 Proc. Schwefel vom Gewicht der verwendeten Kiese und 8 Proc. vom Schwefelgehalt derselben.

Auch auf indirectem Wege hat man Schwefel darzustellen versucht, so durch Reduction der bei dem Rösten der Kiese entstehenden schwefligen Säure (Spence, Reich), durch glühende Kohlen oder Coaks oder durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelwasserstoff. Die erstere Methode ist meist ohne Erfolg angewandt, indem der erzeugte Schwefeldampf sich nur unvollkommen condensiren und der fein vertheilte Schwefel schwierig zusammenschmelzen lässt, auch viel Brennmaterial verbraucht wird und üble Gerüche durch Schwefelkohlenstoff entstehen. Die zweite Methode kommt hauptsächlich bei der Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückständen in Anwendung. Bei der Fabrikation der Soda hinterbleibt nämlich ein Gemenge von Kalk, kohlensaurem Calcium, etwas Natriumsulfid und viel Calciumsulfid. Früher wurden diese Rückstände einfach weggeworfen, jetzt aber hat man verschiedene Verfahren gefunden, um den Schwefel zum grössten Theil wiederzugewinnen. Diese Verfahren stützen sich im Allgemeinen darauf, dass das Schwefelcalcium der Rückstände an der Luft sich theilweise oxydirt, indem es in unterschwefligsaures Calcium übergeht und dieses bei Gegenwart von Salzsäure sich mit dem unveränderten Schwefelcalcium zu Schwefel, Chlorcalcium und Wasser umsetzt. Unterschwefligsaures Calcium und Salzsäure geben nämlich zunächst Chlorcalcium und unterschweflige Säure, die aber sogleich in Schwefel und schweflige Säure zerfällt:

$$CaS_2O_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S_2O_3 = CaCl_2 + H_2O + SO_2 + S.$$

Schwefelcalcium und Salzsäure geben Chlorcalcium und Schwefelwasserstoff:

$$CaS + 2HCl = CaCl_2 + H_2S.$$

Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff setzen sich aber zu Schwefel und Wasser um:

$$SO_2 + 2SH_2 = 3S + 2H_2O$$ [1].

Als Endproduct entsteht daher nur Schwefel, Chlorcalcium und Wasser:

$$2CaS + CaS_2O_3 + 6HCl = 4S + 3CaCl_2 + 3H_2O.$$

Das Nähere dieses Processes und die technische Ausführung desselben wird später bei Soda angegeben werden.

[1] Wie wir später sehen werden, entsteht ausser diesen Producten noch Pentathionsäure, $H_2S_5O_6$, die aber bei diesem Process nicht in Betracht kommt.

Brunfort lässt auf Schwefelerze, im Schachtofen mit 10 Proc. Coaks oder magerer Steinkohle gemengt, abwechselnd etwa $1^1/_2$ Stunden lang überhitzten Wasserdampf und dann erhitzte atmosphärische Luft einwirken, sammelt die in beiden Perioden entstehenden Gase (SH_2 und SO_2) gesondert auf und lässt sie in einem feucht gehaltenen Raum auf einander reagiren. Rosenstiehl lässt bei der Verarbeitung von Zinkblende Salzsäure auf ein Gemisch von Schwefelzink und unterschwefligsaurem Zink einwirken, wobei ebenfalls Schwefel sich abscheidet.

Dyar und Chisholm lassen ein durch Einwirkung von Wasserdämpfen auf glühende Coaks erhaltenes Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd auf die in einem Kiesbrenner entwickelte schweflige Säure in einem erhitzten Raum einwirken, wobei sich ebenfalls Schwefel ausscheidet, der in einem besonderen Raum condensirt wird. P. W. Hofmann leitet die durch Rösten der Meggener Schwefelkiese erhaltene schweflige Säure über rothglühende Schwefelmetalle der Alkalien und alkalischen Erden, wobei unter Sulfatbildung die schweflige Säure reducirt wird, destillirt den ausgeschiedenen Schwefel ab und verschmilzt die Kiesrückstände auf Roheisen.

Auch bei der Reinigung des Leuchtgases wird Schwefel gewonnen. Das rohe Gas enthält immer Schwefelwasserstoff, welches dadurch entfernt wird, dass man es über Eisenoxyd (Laming'sche Gasmasse) leitet, wobei sich Eisensulfid bildet. Letzteres oxydirt sich an der feuchten Luft unter Abscheidung von Schwefel:

$$2\,FeS + 3\,O = Fe_2O_3 + 2\,S.$$

Das rückgebildete Eisenoxyd kann von Neuem zur Reinigung des Gases dienen, dann wieder oxydirt werden u. s. w., wodurch zuletzt ein Product erhalten wird, das an 50 Proc. Schwefel enthält, der durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf rein erhalten wird. Die Gaskohle hat durchschnittlich 1 Proc. Schwefel.

Die Gewinnung von Schwefel aus Gyps, Schwerspath, schwefelsauren Alkalien und Schwefelbarium hat bis jetzt noch nicht zu ökonomischen Resultaten geführt. Schott hat vorgeschlagen, bei der Glasfabrikation durch Erhitzen von Natriumsulfat, Kieselsäure und Kohle Schwefel zu gewinnen, welcher neben Kohlenoxyd und schwefliger Säure dampfförmig entweichen soll. Auch bei der Jodgewinnung aus Kelp wird bei der Zersetzung der Mutterlaugen, welche Polysulfide und Hyposulfide enthalten, Schwefel abgeschieden. Es ist dies schon bei der Darstellung des Jods (Seite 426) besprochen.

Was die Menge des jährlich dargestellten Schwefels betrifft, so betrug dieselbe 1875 in Europa überhaupt etwa 375 000 000 Kg. Davon lieferten: Italien 360 000 000, Spanien 4 000 000, Oesterreich und Ungarn 3 750 000, das deutsche Reich 14 500 000 (incl. 5 000 000 Kg regenerirten Schwefels), Belgien 450 000 Kg.

Der Schwefel ist ein durch seine Eigenschaften in hohem Grade interessanter Körper. Die eigenthümliche gelbe Farbe, welche er hat (schwefelgelb), ist um so blasser, je niedriger die Temperatur; bei —50° C. erscheint er, nach Schönbein, fast farblos. Er ist sehr spröde und zerbrechlich und schlechter Wärmeleiter. Eine Stange Schwefel lässt in der warmen Hand ein knisterndes Geräusch wahrnehmen und zerspringt bisweilen in

Folge der geringen Wärmeleitungsfähigkeit. Gerieben zeigt er einen schwachen, eigenthümlichen Geruch und wird er so stark (negativ-) elektrisch, dass man in früherer Zeit Schwefelkugeln als Elektricitätserreger für Elektrisirmaschinen benutzt hat und dass er sich beim Pulverisiren an die Reibschale und das Pistill hartnäckig anhängt, deshalb nur schwierig in feines Pulver zu verwandeln ist.

Das Verhalten beim Erhitzen ist schon oben im Allgemeinen angegeben. Nach Marchand und Scheerer liegt der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Schwefels bei 111·5 bis 112° C.; nach Brodie bei 114·5° C., nach Person und H. Kopp bei 115° C. (vergl. S. 532). Bei verstärktem Druck erhöht sich der Schmelzpunkt; so schmilzt Schwefel nach Hopkins[1]) unter einem Druck von 519 Atmosphären bei 135·2° C. und unter einem Druck von 792 Atmosphären bei 140·5° C. (vergl. S. 157). Der Erstarrungspunkt des Schwefels ist nach Regnault 113·6° C., nach Marchand 113° C. Der Schwefel zeigt im hohen Grade das Phänomen der Ueberschmelzung (vergl. S. 157). Lässt man ihn langsam und vor hereinfallendem Staub geschützt abkühlen, so bleibt er noch unter 95° C., in kleineren Mengen noch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt aber sogleich durch Berührung mit festem Schwefel oder durch Reiben des Gefässes mit einem spitzen Körper, unter plötzlicher, erheblicher Steigerung der Temperatur. Bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, ist der Schwefel hellgelb, dünnflüssig. Steigert man die Temperatur, so beginnt er bei 150° C. dickflüssig und dunkel zu werden; bei 170 bis 200° C. ist er fast schwarz und dabei so dickflüssig, dass er aus dem umgekehrten Gefässe, z. B. einer weiten Glasröhre oder einem Kölbchen, nicht ausfliesst. Bei 330 bis 340° C. kehrt die frühere Dünnflüssigkeit, aber nicht die hellere Farbe zurück, endlich fängt er an zu sieden und verwandelt sich in braunen Dampf. Der Siedepunkt liegt nach Regnault unter Normaldruck bei 448·4° C., unter 779·89 mm Druck bei 450° C., nach Hittorf bei 440° C., eine Zahl, welche auch von Dumas und von Deville und Troost gefunden wurde.

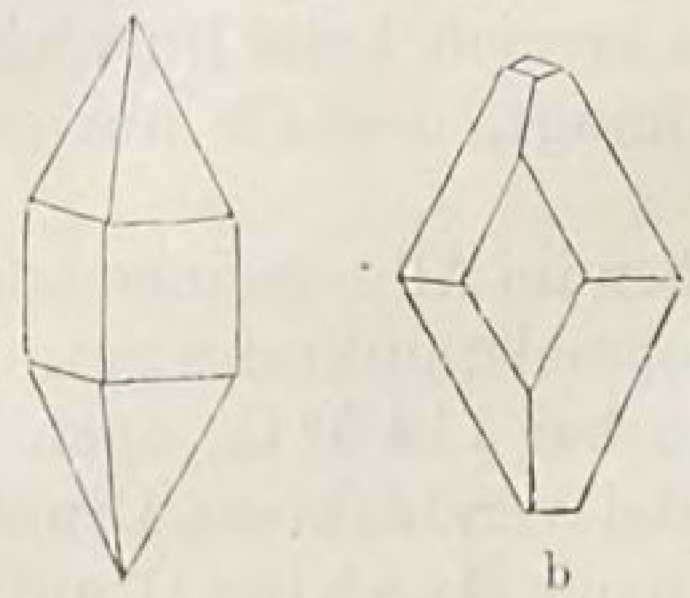
Der Schwefel kann leicht krystallisirt erhalten werden und tritt, je nach der Art und Weise, wie man die Krystalle entstehen lässt, in zwei verschiedenen, nämlich verschiedenen Krystallsystemen angehörenden Formen auf; er ist, wie man sagt, dimorph. Mitscherlich erkannte zuerst die Dimorphie des Schwefels. Lässt man eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff langsam verdunsten, so entstehen hellgelbe, durchscheinende, wachsglänzende rhombische Octaëder (ein- und einaxig, rhombisch). Dieselbe Form haben auch die schönen durchscheinenden Krystalle des natürlichen, des gediegenen Schwefels, welche durch Sublimation entstanden sind. Lässt man aber geschmolzenen Schwefel langsam erstarren, so bilden sich bräunlich-gelbe, durchscheinende, schiefe rhombische Säulen (zwei- und eingliedrig; monoklinisch).

Die Grundform des rhombischen Schwefels ist eine einfache Pyramide. Fig. 195 (a. f. S.), *a* und *b* sind einfache, Fig. 196 (a. f. S.), *a* und *b* complicirtere Combinationen. Das Axenverhältniss $a : b : c$ ist $= 0·8106 : 1 : 1·898$, die Winkel an den Polkanten sind $= 106^0\ 38'$; $= 84^0\ 50'$ an der Mittelkante $143^0\ 17'$ (Mitscherlich[2]). Die Krystallvarietäten des rhombischen Schwefels sind sehr zahlreich, es sind bis jetzt

[1]) Dingl. polyt. J. **134**, 314. — [2]) Ann. chim. phys. **24**, 264.

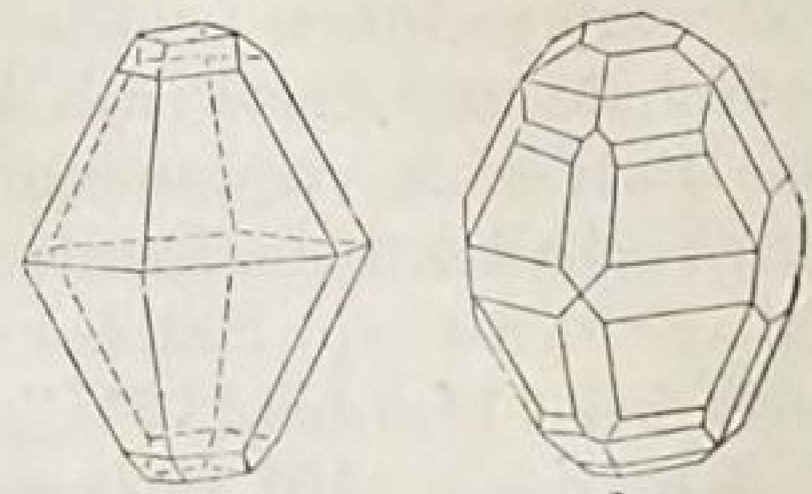
gegen 30 bekannt. Die natürlichen Schwefelkrystalle zeigen den grössten Reichthum an Flächen, die künstlichen sind einfacher.

Fig. 195.



a b

Fig. 196.

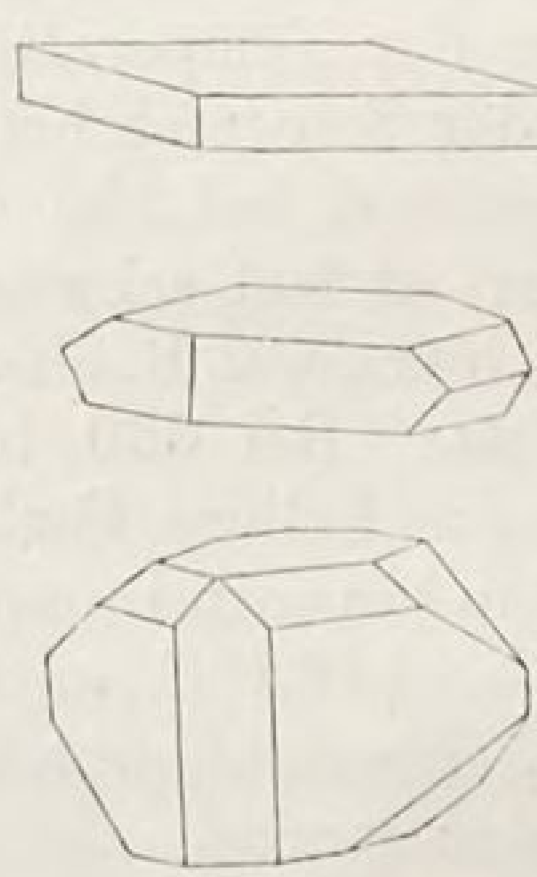


a b

Fig. 197 zeigt einfache und complicirtere Combinationen des monoklinen Schwefels. Das Axenverhältniss $a : b : c$ (c Hauptaxe, b Klinodiagonale) ist 1·004 : 1 : 1·004, $b : c = 84^0\ 14'$ [1]).

Mit der Verschiedenheit der Krystallform des Schwefels ist, ausser Verschiedenheit der Farbe, auch Verschiedenheit anderer Eigenschaften verbunden. Die octaëdrischen Krystalle haben ein grösseres specifisches Gewicht, als die prismatischen Krystalle. Marchand und Scheerer fanden das specifische Gewicht des octaëdrischen, rhombischen Schwefels 2·045, das des prismatischen, monoklinen Schwefels 1·957 [2]). Deville gibt für den ersteren das specifische Gewicht 2·07, für den letzteren das specifische Gewicht 1·91. Die specifische Wärme des octaëdrischen ist nach Regnault (zwischen 14 u. 99⁰) 0·1776, nach Bunsen [3]) (zwischen 0 u. 100⁰) 0·1712, nach Kopp (zwischen 17 u. 45⁰) 0·163 [4]); die specif. Wärme des prismatischen ist grösser. Der Schmelzpunkt des prismatischen liegt nach Gernez bei 117·4⁰ C., nach Brodie bei 120⁰ C., der des octaëdrischen bei 113⁰ C. [5]).

Fig. 197.



a b c

Die prismatischen Krystalle des Schwefels können aber nicht dauernd bestehen, sie verlieren mehr oder weniger bald die bräunlich gelbe Farbe, werden hellgelb und zugleich undurchsichtig, indem sich ihre Theilchen zu octaëdrischen Krystallen ordnen. Die gelb und undurchsichtig gewordenen Krystalle sind also Afterkrystalle, welche aus kleinen octaëdrischen Krystallen bestehen, die innerhalb der Form der prismatischen Krystalle liegen. Die Umwandlung erfolgt bei Ruhe nach wenigen Stunden, bei Erschütterung, oder wenn man die Krystalle ritzt, weit rascher; nach Mitscherlich sogleich bei der Berührung mit Schwefelkohlenstoff. Hat man auf oben beschriebene Weise prismatische Krystalle durch Schmelzen dargestellt, so zeigen sich sehr bald im Tiegel hellgelbe Flecken, das Zeichen der beginnenden Umwandlung, und von diesen ab verbreitet sich die Umwandlung.

Geschmolzener und wieder erstarrter Schwefel ist unmittelbar nach dem Erstarren stets prismatischer Schwefel, eben so der bei der Destillation

[1]) Mitscherlich, Ann. chim. phys. **24**, 264. — [2]) J. pr. Chem. **24**, 133. Gediegener Schwefel hatte ein noch höheres specif. Gewicht, nämlich 2·066, wahrscheinlich von fremden Beimengungen, wie sie meinen. — [3]) Pogg. Ann. **141**, 1. — [4]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **3**, 291. — [5]) Vgl. Pisati, Gazz. chim. ital. **4**, 29.

des Schwefels im flüssigen Zustande übergehende und in der Vorlage krystallinisch erstarrte Schwefel. Der Stangenschwefel hat unmittelbar nach dem Giessen und Erstarren eine dunkelbernsteingelbe, bräunlichgelbe Farbe und ist durchscheinend (prismatischer Schwefel), bald aber kommen hellgelbe, undurchsichtige Flecken zum Vorschein und oft schon nach einigen Stunden sind die Stangen vollkommen hellgelb und undurchsichtig, also in ein Aggregat von octaëdrischen Krystallen verwandelt.

Die Verwandlung des prismatischen Schwefels in octaëdrischen ist von erheblicher Wärmeentwicklung begleitet; Mitscherlich (a. a. O.) fand, dass die freiwerdende Wärme ausreicht, die Masse des Schwefels um 12° C. zu erwärmen; für je 1 Atom Schwefel werden 72·64 Wärmeeinheiten frei.

Um die beim Erstarren des Schwefels zuerst sich bildenden monoklinen Krystalle isolirt zu erhalten, verfährt man am besten auf folgende Weise: Man schmilzt eine beträchtliche Menge (1 bis 2 Pfd.) Schwefel in einem irdenen Tiegel und lässt ihn so weit erkalten, dass sich eine erstarrte Decke bildet; diese durchstösst man dann und giesst aus der Oeffnung den noch flüssigen Antheil langsam aus. Entfernt man nun nach hinreichendem Erkalten die Decke, wobei man den Tiegel verkehrt, mit der Mündung nach unten hält, so findet man den Tiegel mit schönen Krystallen ausgekleidet. Genau auf dieselbe Weise wird operirt, wenn man isolirte Krystalle von Metallen erhalten will. Erkaltet der geschmolzene Schwefel im Tiegel, ohne dass man den flüssigen Antheil von den an den Wänden entstandenen Krystallen abgiesst, so wachsen die Krystalle durch einander und man erhält nur eine strahlig krystallinische Masse.

Kühlt man dagegen geschmolzenen Schwefel langsam auf 90° C. ab, so bilden sich nach Schützenberger[1]) rhombische Krystalle. Man bringt 150 bis 200 g gewöhnlichen raffinirten oder besser aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirten Schwefel in einen Kolben, der dadurch nach dem Schmelzen bis an den Hals gefüllt wird, zieht den oberen Theil des Halses zu einer capillaren, offenen Röhre aus, den man mehrfach auf und nieder biegt, schmilzt den Schwefel im Oelbade bei 120° C. und bringt den Kolben in ein Gefäss mit Wasser von 95° C.; bei dieser Temperatur bleibt der Schwefel stundenlang flüssig; bei sehr langsamem Erkalten beginnen bei etwa 90° C. durchsichtige Krystalle von gleichem specifischen Gewicht wie die Flüssigkeit sich zu bilden; wenn dieselben gross genug sind, dreht man rasch den Kolben um, so dass die Flüssigkeit in den Hals tritt, wo sie sofort erstarrt und die Krystalle ganz oder fast ganz frei lässt. Ein Zusatz von zwei bis drei Tropfen Schwefelkohlenstoff zum Schwefel vor dem Schmelzen begünstigt die Krystallbildung, ist aber nicht nothwendig.

Auf ähnliche Weise scheinen sich auch die in der Natur vorkommenden rhombischen Schwefelkrystalle gebildet zu haben. Silvestri fand 5 bis 6 cm lange rhombische Schwefelkrystalle in einer Masse, welche aus einer vorher in Brand gerathenen Grube ausgeräumt wurde[2]). Auch in den Sublimationskammern bilden sich manchmal rhombische Schwefelkrystalle.

Nach D. Gernez[3]) bilden sich aus überschmolzenem Schwefel prismatische oder octaëdrische Krystalle, je nachdem man einen Krystall der

[1]) Compt. rend. 66, 746. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 82; Gazz. chim. ital. 1873, 578. — [3]) Compt. rend. 83, 217.

einen oder anderen Form hineinbringt. Die octaëdrischen Krystalle wachsen jedoch viel langsamer als die prismatischen. Der Versuch lässt sich bequem in einer 1 cm weiten U-Röhre ausführen, in welcher man den Schwefel schmilzt. Die Röhre wird hierauf in siedendes Wasser getaucht, während ihre Oeffnungen zum Schutz gegen Staub mit Papier bedeckt sind. Der Schwefel bleibt fortwährend flüssig; lässt man nun in den einen Schenkel einen octaëdrischen Krystall und späterhin in den anderen Schenkel einen prismatischen Schwefelkrystall fallen, so füllt sich der eine Schenkel mit octaëdrischen und der andere mit prismatischen Schwefelkrystallen; sobald in der Röhrenbiegung die octaëdrischen Krystalle den prismatischen bis zur Berührung entgegenwachsen, werden letztere undurchsichtig und weisslich.

Es ist oben angegeben, dass sich aus einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff rhombischer (octaëdrischer) Schwefel ausscheidet. Erhitzt man aber die Lösung vorher und kühlt sie dann schnell ab, so scheiden sich zuerst prismatische (monokline) Schwefelkrystalle aus. Man verfährt nach Debray[1]) am besten folgendermaassen: Schwefel wird mit seinem halben Gewicht an Schwefelkohlenstoff in ein starkes Glasrohr gebracht, die Luft durch Erhitzen bis zum Sieden ausgetrieben, das Rohr zugeschmolzen und über 80° C. erhitzt. Dann wird in einem Strahl kalten Wassers rasch abgekühlt; es tritt zuerst keine Abscheidung ein, dann, namentlich bei gelindem Erschüttern, bilden sich lange durchsichtige Prismen. Trennt man sofort durch Umkehren der Röhre die Flüssigkeit von diesen, so bilden sich in ersterer auch noch Prismen, dann rasch unter Wärmeentwicklung rhombische Schwefelkrystalle. Ebenso beobachtete E. Royer[2]), dass aus einer Auflösung von Stangenschwefel in Terpentinöl, die vorher bis zum Sieden erhitzt war, beim raschen Erkalten prismatische Krystalle sich bildeten, während beim langsamen Erkalten nur rhombische Pyramiden entstanden. Bei längerem Erhitzen von Schwefelblumen mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Quantität Terpentinöl in einem Bade von siedend gesättigter Chlornatriumlösung wandelt sich nach Royer die ganze Menge des Schwefels allmälig in prismatische Krystalle um. Auch aus siedendem 95procentigen Weingeist erhält man nach Deschamps d'Avallon[3]) prismatischen Schwefel. Aus einer Lösung von Schwefel in Chloroform werden beim freiwilligen Verdunsten rhombische Octaëder erhalten.

D. Gernez[4]) hat in derselben Flüssigkeit bei derselben Temperatur willkürlich die octaëdrische und die prismatische Varietät des Schwefels erzeugt, je nachdem er in eine übersättigte Lösung von Schwefel in Benzin einen octaëdrischen oder einen prismatischen Krystall oder auch beide zugleich einführte.

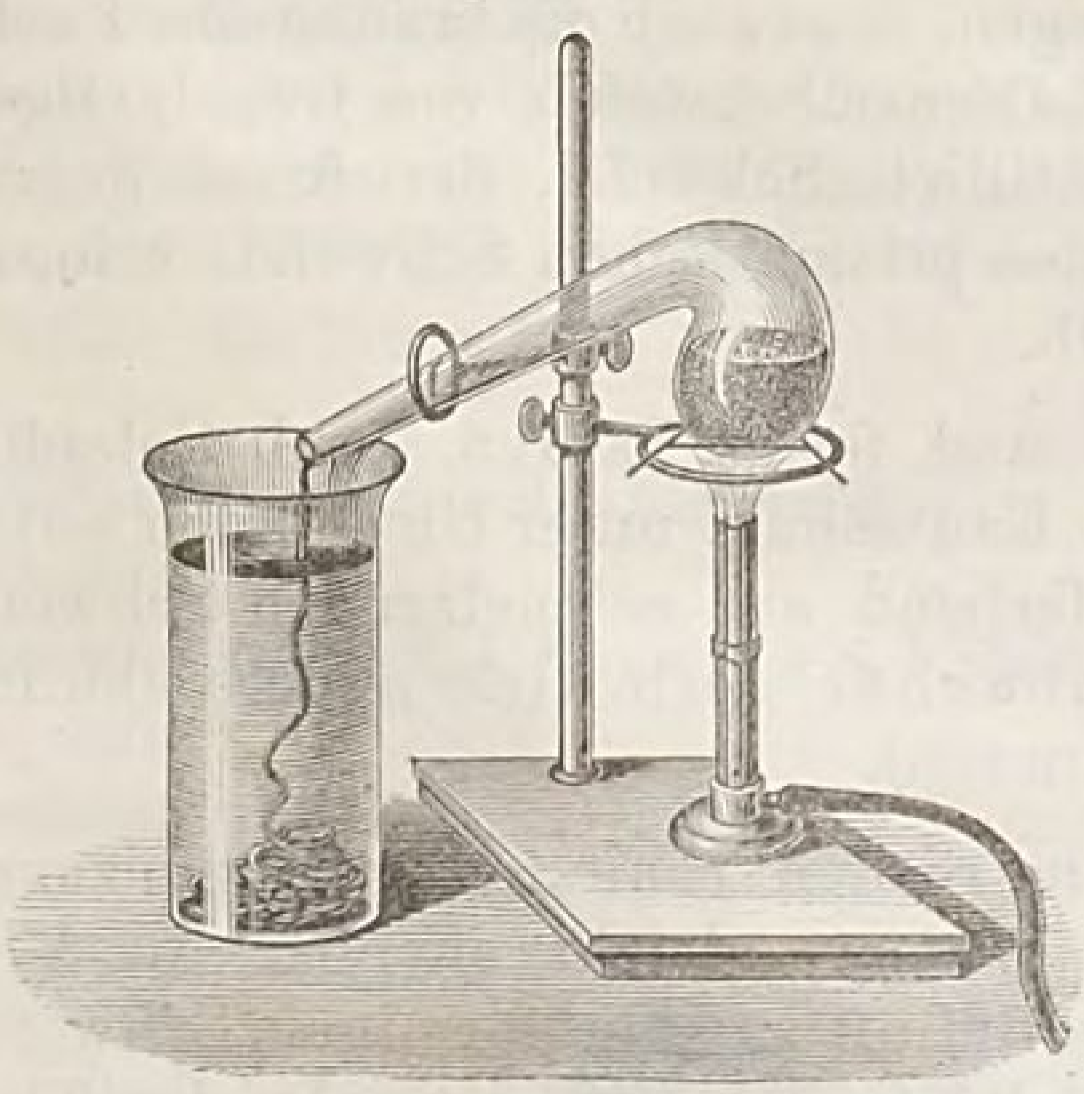
Wie prismatischer Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur allmälig zu octaëdrischem Schwefel wird, so wird octaëdrischer Schwefel allmälig zu prismatischem Schwefel, wenn man ihn längere Zeit hindurch auf einer Temperatur erhält, welche dem Schmelzpunkte nahe liegt. Die Verminderung des specifischen Gewichts lässt die Umwandlung erkennen (Marchand und Scheerer). Nach D. Gernez[5]) schmilzt, wie schon oben

[1]) Compt. rend. 46, 576. — [2]) Compt. rend. 48, 845. — [3]) Compt. rend. 58, 541. — [4]) Compt. rend. 79, 219. — [5]) Compt. rend. 83, 217.

angegeben, der octaëdrische Schwefel bei 113° C., aber nur wenn er sehr kleine Partikel bildet, etwas grössere Stücke zeigen die nach dem eben Gesagten erklärliche Erscheinung, dass, sobald sie oberflächlich geschmolzen sind, der Schwefel im Innern sich in mikroskopische Prismen verwandelt, in Folge dessen die bereits geschmolzene Masse wieder fest wird. Diese Erscheinung tritt nur bei einer 117·4° den Schmelzpunkt des prismatischen Schwefels nicht überschreitenden Temperatur ein.

Wird schmelzender Schwefel bis zur Zähflüssigkeit erhitzt und rasch abgekühlt, am besten bis zum Sieden erhitzt und in einem dünnen Strahle in kaltes Wasser gegossen, so erstarrt er nicht, sondern man erhält eine weiche braunrothe Masse, die sich kneten und in Fäden ziehen lässt. Um diese Modification darzustellen, erhitzt man Schwefel in einer Retorte, Fig. 198, zum Sieden; der Dampf verdichtet sich im Halse und es läuft ein Strahl von flüssigem Schwefel in das untergestellte, mit kaltem Wasser gefüllte Gefäss. In diesem weichen Zustande bleibt der Schwefel nicht dauernd, er erhärtet allmälig und verwandelt sich in gelben Schwefel, wobei, wie bei der Verwandlung des prismatischen Schwefels in octaëdrischen, Wärme frei wird. Die Umwandlung erfolgt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch, wenn der weiche Schwefel geknetet wird, und wenn man ihn auf 100° C. erwärmt, z. B. durch Wasserdampf. Der bei gewöhnlicher Temperatur erhärtete weiche Schwefel entwickelt noch Wärme, wenn man ihn auf 100° C. erwärmt (Weber[1]). Erdmann und Scheerer fanden das specif. Gewicht des braunen weichen Schwefels zu 1·957, Deville fand es zu 1·919 bis 1·928, M. Müller zu 1·91 bis 1·93, Rathke zu 1·91. Also hat der weiche oder plastische Schwefel ein noch geringeres specif. Gewicht, als der prismatische Schwefel. — Giesst man stark erhitzten geschmolzenen Schwefel in eine Kältemischung von flüssiger Kohlensäure und Aether, so erhält man eine harte durchsichtige Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur weich und elastisch wird. Dieselbe ist nach Brodie[2]) die feste Form des weichen Schwefels.

Fig. 198.



Es war Mitscherlich[3]), welcher zuerst erkannte, dass die dunkle Farbe des weichen Schwefels nicht dem Schwefel selbst zukommt, sondern von einer Verunreinigung desselben herrührt, und zwar, nach ihm, von einer Verunreinigung mit einem Fette. Erhitzt man Fette, z. B. ein fettes Oel, mit Schwefel, so löst sich etwas Schwefel auf und krystallisirt beim Erkalten, wenn man die Temperatur nicht zu hoch steigerte. Erhöht man aber die Temperatur hinreichend, so entsteht eine sehr dunkle Lösung oder Masse, aus welcher der Schwefel nicht krystallisirt (Schwefelbalsam). Diese Masse färbt in den kleinsten Mengen den schmelzenden Schwefel

[1]) J. pr. Chem. 70, 354; Pogg. Ann. 100, 127. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 7, 24. — [3]) J. pr. Chem. 67, 369.

dunkel. Schmilzt man 500 Thle. Schwefel mit 1 Thl. Talg, Butter, Baumöl, erhitzt bis zum Sieden des Schwefels und giesst in kaltes Wasser, so resultirt der Schwefel schwarz, nur in dünnen Schichten rubinroth durchscheinend. Schwefel mit $^1/_{3000}$ Talg u. s. w. zum Kochen erhitzt, gibt, in Wasser gegossen, einen tief rubinrothen zähen Schwefel; bei langsamem Erkalten rubinrothe Krystalle. Es reicht schon aus, den Schwefel mit der Hand anzufassen, um beim Schmelzen die färbende Wirkung des Fettes zu erkennen. Nimmt man zur Bereitung von weichem Schwefel nur das Innere der Schwefelstangen und schmilzt man dies in einem zuvor ausgeglühten Gefässe, um jede Spur organischer Substanz zu zerstören, so resultirt der weiche Schwefel citronengelb. Die färbende Verbindung des dunkeln weichen Schwefels ist nicht destillirbar, der dunkle Schwefel gibt destillirt einen gelben Schwefel, deshalb lassen sich reiner Stangenschwefel und reine Schwefelblumen selbst aus unreinem bitumenhaltigen Rohschwefel erhalten. Es ist wohl überflüssig zu sagen, dass auch die braungelbe Farbe des prismatischen, durch Schmelzen erhaltenen Schwefels von fremdartigen Substanzen herrührt; der erstarrte destillirte Schwefel, der frisch gegossene Stangenschwefel, zeigt die Farbe des prismatischen Schwefels rein, er ist dunkel bernsteingelb, bräunlich gelb.

Magnus fand, dass ausser Fett und fetten Säuren, auch Colophonium, Mastix, Bernstein, Gutta Percha, Kautschuk, unter Umständen selbst Zucker, Stärkemehl und Baumwolle färbend auf schmelzenden Schwefel wirken, und neuerlichst hat Dietzenbacher noch viele andere ähnlich wirkende Stoffe kennen gelernt (siehe unten).

Der raschen Abkühlung des zum Sieden erhitzten geschmolzenen Schwefels durch Eingiessen in kaltes Wasser, gleicht offenbar die Verdichtung des Schwefeldampfes durch kalte Luft zu staubförmigem Schwefel, wie sie bei der Fabrikation der Schwefelblumen stattfindet. In der That bestehen die Schwefelblumen anfangs aus weichen Tröpfchen, Körnchen oder Bläschen; sie erstarren aber sehr bald krystallinisch zu hellgelben Körnchen. Die Temperatur der Schwefelkammer muss diese Umwandlung fördern.

Aus manchen chemischen Verbindungen des Schwefels scheidet sich der Schwefel in weichem Zustande aus, wenn sie zersetzt werden. So tritt der Schwefel weich auf bei der Zersetzung der Unterschwefligsäure-Salze durch Salzsäure, wobei die unterschweflige Säure in schweflige Säure und Schwefel zerfällt:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = H_2S_2O_3 + 2NaCl;$$
$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S;$$

bei der Zersetzung von Chlorschwefel und Bromschwefel durch Wasser:

$$2S_2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + SO_2 + S_3;$$

bei der wechselseitigen Zersetzung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff:

$$6SO_2 + 7SH_2 = H_2S_5O_6 + 6H_2O + 4S_2;$$

bei der Zersetzung mancher Schwefelmetalle durch rauchende Salpetersäure. Bisweilen ist der sich ausscheidende Schwefel anfangs so weich,

dass er geschmolzenem Schwefel gleicht [1]); er wird aber bald körnig weich und erhärtet endlich ganz. Aus anderen Schwefelverbindungen scheidet sich der Schwefel als zartes, aus Kügelchen bestehendes Pulver aus, so aus den Polysulfureten der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, wenn man deren Lösungen durch eine Säure zersetzt (*Sulfur praecipitatum*).

Zu den bemerkenswerthesten Eigenschaften des Schwefels gehört, dass er in zwei verschiedenen allotropischen Zuständen, oder, wie man sagt, in zwei verschiedenen Modificationen auftreten kann. Es gibt nämlich Schwefel, der sich sehr leicht und in sehr bedeutender Menge in Schwefelkohlenstoff löst, und Schwefel, der in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Man unterscheidet danach löslichen Schwefel und unlöslichen Schwefel.

Der octaëdrische Schwefel, so der gediegene Schwefel in den hellgelben durchscheinenden Krystallen, ist löslicher Schwefel, wird von Schwefelkohlenstoff vollständig gelöst.

Nach Payen [2]) lösen 100 Thle. Schwefelkohlenstoff in der Hitze 73·46 Thle., bei 16° 38·70 Thle., 100 Thle. Aether in der Hitze 0·54, bei etwa 16° 0·19 Thle. Schwefel. Bezüglich anderer Substanzen gibt er die Tabelle: Es lösen 100 Thle.:

	bei Siedehitze	bei 16°
Rectificirtes Steinkohlentheeröl	26·98 Thle.	1·51 Thle.
Benzol	17·04 „	1·79 „
Mischung von 1 Thl. Benzol und 1 Thl. Terpentinöl	16·41 „	2·19 „
Terpentinöl	16·16 „	?
Mischung von 1 Thl. Benzol u. 4 Thln. Terpentinöl	14·26 „	2·59 „
Steinöl von Valtravers	10·56 „	2·77 „
Wasserfreier Alkohol	0·42 „	0·12 „

Nach Cossa [3]) lösen 100 Thle. Schwefelkohlenstoff bei

— 11°	16·54	Thle. Schwefel
6°	18·75	„ „
0°	23·99	„ „
+ 15°	37·15	„ „
18·5°	41·65	„ „
22°	46·05	„ „
38°	94·57	„ „
48·5°	146·21	„ „
55°	181·34	„ „

Innerhalb der Grenzen der Versuche ist die Löslichkeit durch die Interpolationsformel

$$L = 22{\cdot}13 + 0{\cdot}5887449\,t + 0{\cdot}01733661\,t^2 + 0{\cdot}00045638\,t^3$$

ausgedrückt, mit dem mittleren Fehler ± 2·0135. Die Auflösung erfolgt unter Bindung von Wärme; bei der Lösung von 20 Thln. Schwefel in 50 Thln. Schwefelkohlenstoff von 22° beträgt die Temperaturerniedrigung

1) So wird er z. B. durch Zusatz von Salzsäure zu einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium in $2^1/_2$ bis 3 Thln. Wasser bei etwa 10° C. erhalten (Weber, Pogg. Ann. **141**, 432). — 2) Compt. rend. **34**, 456 u. 508. — 3) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1868, 138.

etwa 5⁰. Berthelot[1]) fand die Lösungswärme des octaëdrischen Schwefels zu — 12·8 Wärmeeinheiten für 1 g. Die gesättigte Lösung siedet bei 55⁰, während reiner Schwefelkohlenstoff nach Cossa unter 755 mm Druck bei 46·8⁰ siedet. Es lösen ferner:

100 Thle.	Benzol . .	bei	26⁰	0·965	Thle. Schwefel
„ „	„ . .	„	71⁰	4·377	„ „
„ „	Toluol . .	„	23⁰	1·479	„ „
„ „	Aethyläther	„	23·5⁰	0·972	„ „
„ „	Chloroform	„	22⁰	1·250	„ „
„ „	Phenol . .	„	174⁰	16·35	„ „
„ „	Anilin . .	„	130⁰	85·27	„ „

Nach E. Pelouze[2]) nimmt die Löslichkeit des Schwefels in Steinkohlentheer mit dem specifischen Gewicht des Lösungsmittels zu und lösen gewisse schwere Oele, über 120⁰ eine unbegrenzte Menge von Schwefel. Mit Schwefel versetztes Leinöl löst nach J. Pohl[3]):

bei	25⁰	0·630	Proc. Schwefel
„	60⁰	1·852	„ „
„	95⁰	2·587	„ „
„	130⁰	4·935	„ „
„	160⁰	9·129	„ „

Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheidet sich der Schwefel nur langsam aus. Eine Auflösung von Schwefel in Leinöl wird als Schwefelbalsam bezeichnet (*Oleum Lini sulfuratum*).

Nach L. Liebermann[4]) ist Schwefel auch in warmer concentrirter Essigsäure, und nach F. Sestini[5]) in verdichteter schwefliger Säure löslich. In Wasser ist er unlöslich. Da, wie oben gesagt, der octaëdrische Schwefel schon in der Nähe seines Schmelzpunktes zu prismatischem Schwefel wird, so müssen heisse Lösungen des Schwefels in Lösungsmitteln, deren Siedepunkt dem Schmelzpunkt des Schwefels nahe, oder über diesem liegt, prismatischen Schwefel enthalten.

Unlöslichen Schwefel frei von löslichem unmittelbar zu erhalten, ist bis jetzt nicht gelungen; es resultiren aber unter verschiedenen Umständen Gemenge von löslichem und unlöslichem Schwefel, aus denen der erstere durch Schwefelkohlenstoff zu entfernen ist. Der weiche Schwefel, mag derselbe durch rasche Abkühlung des geschmolzenen stark erhitzten Schwefels, also z. B. durch Eingiessen in kaltes Wasser, dargestellt sein, oder mag man ihn durch die oben erwähnten Zersetzungen aus Chlorschwefel, unterschwefligsaurem Natrium u. s. w. erhalten haben, ist ein solches Gemenge von löslichem und unlöslichem Schwefel. Behandelt man denselben mit Schwefelkohlenstoff, so bleibt der unlösliche Schwefel zurück. Es war Deville[6]), welcher diese Modification des Schwefels zuerst beobachtete, und zwar in dem durch plötzliche Abkühlung dargestellten weichen Schwefel; Fordos und Gélis[7]) fanden sie dann im weichen Schwefel aus Chlorschwefel und unterschwefligsaurem Natrium.

[1]) Compt. rend. **70**, 941. — [2]) Compt. rend. **68**, 1179; **79**, 56; Dingl. pol. J. **193**, 152 u. 513. — [3]) Dingl. pol. J. **197**, 508. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 866. — [5]) Zeitschr. Chem. 1868, 718. — [6]) Pharm. Centralblatt 1848, 200. — [7]) Pharm. Centralblatt 1854, 294.

Wie oben angegeben, erstarrt der weiche Schwefel allmälig; mit dem Erstarren wird derselbe aber keineswegs vollständig löslich in Schwefelkohlenstoff, erfolgt also nicht vollständige Umwandlung in octaëdrischen Schwefel. Deville, welcher in einem frisch bereiteten, gelben weichen Schwefel 35·3 Procent unlöslichen Schwefel fand, fand davon in einem vor zwei Jahren dargestellten Präparate noch 15·7 Procent. Darin ist es begründet, dass die Schwefelblumen eine reichliche Menge von unlöslichem Schwefel enthalten, so dass sich durch Behandeln derselben mit Schwefelkohlenstoff diese Modification des Schwefels sehr bequem rein darstellen lässt. Es war Selmi, welcher das Vorkommen von unlöslichem Schwefel in den Schwefelblumen zuerst erkannte. Deville fand in einer Sorte 11·3 Procent, in einer andern 23·4 Procent.

Prismatischer Schwefel, durch Schmelzen von octaëdrischem Schwefel erhalten, löst sich vollständig in Schwefelkohlenstoff, aber als octaëdrischer Schwefel, da derselbe durch Schwefelkohlenstoff in octaëdrischen Schwefel umgewandelt wird (Seite 532). Der durch Destillation von Schwefel und Erstarren des Destillats resultirende prismatische Schwefel, wird nicht vollständig von Schwefelkohlenstoff gelöst, enthält also unlöslichen Schwefel und, wie es scheint, um so mehr, je rascher das Erstarren erfolgt. Auch wenn dieser Schwefel allmälig undurchsichtig und hellgelb geworden ist, durch Umwandlung in octaëdrischen Schwefel, ist darin noch unlöslicher Schwefel vorhanden, deshalb kommt unlöslicher Schwefel im Stangenschwefel vor. Deville fand das Innere der Schwefelstangen reicher an unlöslichem Schwefel, als die äussere Schicht; jene enthielt 7·3, diese 2·9 Procent. Der durch Schmelzen von Stangenschwefel bereitete prismatische Schwefel löst sich ebenfalls nicht vollständig in Schwefelkohlenstoff, so dass sich also der unlösliche Schwefel beim Schmelzen erhält. Brodie meint, dass den Krystallen des prismatischen Schwefels etwas weicher Schwefel beigemengt sei und dies sei der Grund, weshalb sie beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel hinterliessen. Von diesem weichen Schwefel rühre es auch her, dass das Aggregat von octaëdrischen Krystallen, das aus dem prismatischen Schwefel allmälig entsteht, undurchsichtig erscheine.

Auch durch Licht wird der lösliche Schwefel in unlöslichen übergeführt. Lässt man unterhalb 130^0 geschmolzenen Schwefel im Sonnenlichte erstarren, so ist nach Berthelot seine Oberfläche mit einem unlöslichen Häutchen bedeckt, und wird durch eine Linse concentrirtes Sonnenlicht in eine concentrirte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff geworfen, so entsteht an der Eintrittsstelle ein gelber Fleck von unlöslichem Schwefel, welcher an Dicke zunimmt, während in seiner Nachbarschaft und auf dem ganzen Wege des Strahlenbündels die Flüssigkeit durch äusserst feine ausgeschiedene Theile unlöslichen Schwefels sich trübt. Diese Umwandlung wird hauptsächlich durch den brechbarsten Theil des Spectrums bewirkt, da im austretenden Licht alle ultravioletten Strahlen und alle Strahlen von diesen bis *G* völlig absorbirt werden, während das Spectrum von *G* bis *A* unverändert bleibt (Lallemand)[1]. Ebenso wie Sonnenlicht wirkt auch elektrisches Licht. Lässt man das

[1]) Compt. rend. 70, 182.

Licht vorher durch eine Lösung von Chlorophyll gehen, so tritt nach Salet keine Veränderung des Schwefels ein.

Der unlösliche Schwefel ist ein gelbliches, beim Reiben flockig-wolliges, sich ballendes Pulver, das fast farblos erscheint, so lange es sich noch unter Schwefelkohlenstoff befindet. Aus weichem Schwefel wird er bisweilen weich erhalten. Nicht allein kalter Schwefelkohlenstoff, sondern auch heisser löst ihn nicht. Nach Deville[1]) ist er beträchtlich löslich in Chloroform, Aether und namentlich Alkohol. Er hält sich unverändert bei gewöhnlicher Temperatur, verliert die Unlöslichkeit beim Aufbewahren nicht, wird er aber längere Zeit hindurch auf 100° C. erwärmt, oder dem Dampfe von kochendem Wasser oder Alkohol ausgesetzt, so geht er in krystallinischen löslichen Schwefel über, nach Berthelot[2]) schneller oder langsamer, je nach seiner Abstammung. Das Löslichwerden des unlöslichen Schwefels lässt sich sehr gut an den Schwefelblumen beobachten. Schwefelblumen, welche 20 Procent unlöslichen Schwefel enthielten, hinterliessen beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff nur 10 Procent, als sie mehrere Stunden lang auf 100° C. erhalten waren, nur 4 Procent, als man sie tagelang auf dieser Temperatur erhalten hatte (Otto). An dem aus Schwefelblumen erhaltenen unlöslichen Schwefel konnte Weber bei der Umwandlung eine Erhöhung der Temperatur nicht wahrnehmen. Es wird angegeben, dass der Schmelzpunkt des unlöslichen Schwefels etwas höher liege, als der des löslichen Schwefels; der unlösliche Schwefel ändert sich dabei aber theilweise in löslichen Schwefel. Beim Schmelzen in höherer Temperatur und bei der Destillation verhält er sich wie löslicher Schwefel.

Da der aus stark erhitztem geschmolzenen Schwefel beim Erstarren entstehende prismatische Schwefel, so wie der Stangenschwefel, unlöslichen Schwefel enthalten, die Schwefelblumen und der durch rasche Abkühlung erhaltene weiche Schwefel verhältnissmässig reich an unlöslichem Schwefel sind, so muss man glauben, dass stets unlöslicher Schwefel entsteht, wenn Schwefel bei höherer Temperatur geschmolzen wird und um so mehr, auf je höhere Temperatur, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, er dabei erhitzt wird, und dass sich beim Abkühlen eine desto grössere Menge des unlöslichen Schwefels unverändert erhält, je schneller die Abkühlung erfolgt. Berthelot[3]) hat Versuche angestellt, um die Temperatur zu ermitteln, bei welcher die Umwandlung des löslichen Schwefels in unlöslichen beginnt und wie sie fortschreitet. Bei 130° bis 140° C. geschmolzener octaëdrischer Schwefel war nach raschem Erkalten noch ganz löslich in Schwefelkohlenstoff; in höherer Temperatur entstand mehr und mehr unlölicher Schwefel, sehr viel bei 170° C. und nicht viel mehr bei 230° C. Er meint, dass die Menge des unlöslichen Schwefels dem Grade der Zähflüssigkeit entspreche und auch dem Grade der Weichheit, welchen der in Wasser gegossene Schwefel zeige. Bei diesen Versuchen muss sich die Schwierigkeit geltend machen, zähflüssigen Schwefel eben so rasch abzukühlen, als dünnflüssigen. Wenn auch wirklich die grösste Menge unlöslichen Schwefels bei 170 bis 230° C. entstanden ist, man erhitzt, um weichen Schwefel zu erhalten, doch stärker, nämlich bis zur eingetretenen Dünnflüssigkeit, damit man den Schwefel rasch und in dünnem Strahle

[1]) J. pr. Chem. **56**, 359. — [2]) J. pr. Chem. **71**, 364. — [3]) J. pr. Chem. **71**, 360.

in Wasser giessen kann. Nach Deville wird noch der bei 190° C. in Wasser gegossene Schwefel schon nach einigen Minuten hart, muss man, um sehr weichen Schwefel zu erhalten, weit stärker erhitzen; Berthelot fand in dünnen Fäden weichen Schwefels, der in Wasser gegossen war, 60 Procent unlöslichen Schwefel, in dünnen Häuten, welche er durch Eingiessen des Schwefels in Aether erhalten hatte, 70 Procent [1]).

Die Veränderung, welche der Schwefel beim Erhitzen im geschmolzenen Zustande und dann wieder beim Abkühlen erleidet, wird auch durch unregelmässiges Steigen der Temperatur in jenem Falle, und unregelmässiges Sinken der Temperatur in diesem Falle angedeutet. Wird eine beträchtliche Menge Schwefel in einem Tiegel geschmolzen, so steigt, nach Frankenheim [2]), die Temperatur unausgesetzt bis auf 250 bis 260° C., dann aber bleibt das Thermometer einige Zeit stationär, schwankt selbst auf und ab, hierauf steigt es wieder regelmässig bis zum Siedepunkte. Lässt man, umgekehrt, über 260° C. erhitzten Schwefel langsam erkalten, so bleibt zwischen 250 und 260° C. das Thermometer stationär. Deville [3]) fand verlangsamte Abkühlung des geschmolzenen Schwefels bei 210 bis 175° C. und namentlich bei 155 bis 145° C.

Woher es kommt, dass der Schwefel aus manchen seiner Verbindungen als unlöslicher und zwar nur theilweise unlöslicher, als weicher Schwefel abgeschieden wird, aus anderen Verbindungen als löslicher, wissen wir nicht. Was Berthelot darüber denkt, wird sich aus dem Folgenden ergeben. Nach Berthelot tritt der Schwefel als unlöslicher, amorpher Schwefel auf, wenn er aus Verbindungen kommt, in denen er den positiven Bestandtheil ausmacht, so aus Chlorschwefel, unterschwefliger Säure, schwefliger Säure, er tritt löslich, krystallisirbar, aus Verbindungen, in denen er als negativer Bestandtheil enthalten ist, so aus Schwefelwasserstoff, Schwefelkalium u. s. w. Daher unterscheidet Berthelot die beiden Modificationen des Schwefels als elektropositiven und elektronegativen Schwefel. Zersetzt man, nach ihm, Schwefelwasserstoff (H_2S) in wässeriger Lösung durch eine galvanische Batterie, wobei sich der Schwefel am positiven Pole ausscheidet, so ist er löslich in Schwefelkohlenstoff, zersetzt man auf dieselbe Weise schweflige Säure (H_2SO_3), wobei sich der Schwefel am negativen Pole ausscheidet, so ist er unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Den unlöslichen Schwefel aus Schwefelblumen und rasch abgekühltem weichen Schwefel betrachtet er als Varietäten des positiven Schwefels; den prismatischen Schwefel als eine Varietät des löslichen negativen Schwefels.

[1]) Die Aehnlichkeit zwischen löslichem und unlöslichem Schwefel auf der einen Seite, und löslichem und unlöslichem Phosphor auf der andern Seite, ist unverkennbar. Nicht unwahrscheinlich beruht das Zähflüssigwerden des Schwefels auf einer Ausscheidung von unlöslichem Schwefel; das Dünnflüssigwerden in höherer Temperatur würde dann im Schmelzen des unlöslichen Schwefels seinen Grund haben. Während aber der durch Erhitzen entstandene unlösliche (rothe) Phosphor beim langsamen Erkalten in seinem veränderten Molekularzustande verharrt, wird der unlösliche Schwefel bei langsamem Erkalten zum grössten Theile wieder zu löslichem Schwefel. Der weiche Schwefel kann als ein Gemisch von unlöslichem Schwefel und sogenanntem überschmolzenem, nicht erstarrtem, löslichem Schwefel betrachtet werden. — [2]) J. pr. Chem. 54, 436. — [3]) J. pr. Chem. 56, 365.

Nach Berthelot hat der auf verschiedene Weise erhaltene positive, unlösliche Schwefel nicht gleiche Beständigkeit; am unbeständigsten ist, nach ihm, der unlösliche Schwefel aus rasch gekühltem weichen Schwefel, am beständigsten der bei der Zersetzung des Chlorschwefels durch Wasser resultirende. Durch Berührung mit Chlorschwefel oder Bromschwefel, mit Jod, unter Umständen auch mit Salpetersäure, soll ein weniger beständiger positiver unlöslicher Schwefel beständiger werden, und unlöslicher positiver Schwefel soll sich in Berührung mit Alkalien und alkalischen Sulfureten, in löslichen negativen Schwefel verwandeln. Daraus erklärt Berthelot auch, weshalb der Schwefel in unlöslichem negativen Zustande auftritt, wenn er aus Verbindungen, in denen er als positiver Bestandtheil enthalten ist, durch unvollkommene Oxydation abgeschieden wird, z. B. bei der Zersetzung der Schwefelmetalle durch vorhandene Salpetersäure. Er nimmt, nach ihm, im *statu nascendi* den Zustand an, den er in der Verbindung besitzt, die sich aus ihm bei vollständiger Oxydation bildet.

Gegen diese Ansicht von Berthelot ist Cloëz [1]) aufgetreten. Er hat gefunden, dass der Chlorschwefel bei seiner Zersetzung durch Wasser nicht immer unlöslichen Schwefel gibt, sondern nur, wenn die Zersetzung rasch, beim Schütteln mit Wasser erfolgt, während krystallisirter löslicher Schwefel auftritt, wenn die Zersetzung allmälig durch die Feuchtigkeit der Luft erfolgt. Er hat ferner bei der Elektrolyse des Schwefelwasserstoffs auch unlöslichen Schwefel erhalten, um so mehr, je rascher die Elektrolyse erfolgte. Aus der Verbindung $As_2O_3S_2$ (der Sulfoxyarsensäure) erhielt er, durch Zersetzung des Kalisalzes derselben mit Salzsäure, fast nur unlöslichen Schwefel. Auch das grössere Vereinigungsstreben des unlöslichen Schwefels, im Vergleich mit dem des löslichen Schwefels, von welchem Berthelot spricht, stellt er in Abrede oder schreibt es wenigstens nur dem Zustande feinerer Zertheilung zu. Mag dem sein wie ihm wolle, das scheint festzustehen, dass sich der Schwefel grösstentheils (aber warum nicht sämmtlich?) unlöslich ausscheidet, sobald die Ausscheidung in sauren Flüssigkeiten erfolgt, dass er löslich auftritt, wenn die Ausscheidung aus alkalischen Flüssigkeiten erfolgt [2]). Das *Sulfur praecipitatum* (Schwefelmilch, *Lac Sulfuris*) ist völlig löslich in Schwefelkohlenstoff, wenn bei seiner Bereitung nicht mehr Säure angewandt wird, als zur Zersetzung des Polysulfurets erforderlich ist, bei Anwendung von mehr Säure mischt sich ihm unlöslicher Schwefel aus dem Unterschwefligsäure-Salze bei. Dass man mit dem unlöslichen und löslichen Schwefel dieselben chemischen Verbindungen erhält, mag noch besonders bemerkt werden.

Der lösliche und unlösliche Schwefel sind eben so gewiss zwei allotropische Zustände des Schwefels, sind eben so gewiss zwei Modificationen des Schwefels, wie löslicher und unlöslicher Phosphor verschiedene allotropische Zustände des Phosphors sind. Es scheint zu weit gegangen, wenn man vom prismatischen Schwefel als von einer besondern Modification redet, wie es früher sehr allgemein geschah. Man nannte dann den octaëdrischen Schwefel Alpha-Schwefel und bezeichnete ihn mit S_α;

[1]) J. pr. Chem. **74**, 266; **78**, 241; Berthelot dagegen: ebendas. 244. — [2]) Vgl. jedoch R. Weber, Pogg. Ann. **141**, 432.

der prismatische Schwefel wurde Beta-Schwefel genannt und erhielt das Zeichen S_β. Die Verschiedenheit ist durch Dimorphie bedingt; beide sind nicht mehr verschieden von einander, als Kalkspath und Aragonit, als rhomboëdrisches und prismatisches kohlensaures Calcium.

Berthelot betrachtet noch als eine besondere Modification des Schwefels den durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffwasser bei niederer Temperatur erhaltenen amorphen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel. Dieser ist aber sehr unbeständiger Natur. Nur kurze Zeit nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoffwasser behält der amorphe Schwefel die Bläschenform des unlöslichen Schwefels; nach einigen Stunden bilden sich an mehreren Stellen Krystalle und nach einigen Wochen ist die ganze Masse krystallinisch geworden. Diese Umwandlung geht unter Wärmeabsorption vor sich, welche nach Berthelot[1] 2·6 Wärmeeinheiten für 1 g beträgt. Bei dem Uebergang des unlöslichen Schwefels aus Schwefelblumen in amorphen löslichen Schwefel werden 2·7 Wärmeeinheiten frei. Danach ist die Wärmeentwickelung beim Uebergang des unlöslichen Schwefels in octaëdrischen bei $18{\cdot}5^0 = 0$. Die Umwandlung des prismatischen Schwefels in octaëdrischen gibt, wie wir oben gesehen, $+$ 2·3 Wärmeeinheiten für 1 g. Daher werden bei dem Uebergang von prismatischem zu amorphem löslichen Schwefel ungefähr 5 Wärmeeinheiten frei und bei der Umwandlung von gelöstem octaëdrischen Schwefel in unlöslichen unter dem directen Einfluss des Sonnenlichtes 12·8 Wärmeeinheiten für 1 g.

Der durch rasche Abkühlung des sehr heiss geschmolzenen Schwefels resultirende weiche Schwefel, welcher früher als die Modification Gamma-Schwefel (S_γ) bezeichnet wurde, ist jedenfalls ein Gemenge, wie sein Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff zeigt, in welchem er sich, wie wir wissen, nur theilweise löst. Ihm ähnlich, oder gleich, ist der weiche Schwefel aus Chlorschwefel, unterschwefliger Säure u. s. w. Der weiche Antheil dieses weichen Schwefels ist jetzt noch am wenigsten studirt. Der Schwefelkohlenstoffauszug aus einem weichen Schwefel, welcher aus Chlorschwefel und unterschwefligsaurem Natrium erhalten ist, hinterlässt beim Verdunsten einen tief gelben, dickflüssigen Rückstand, der nach kurzer Zeit erstarrt und sich nun nicht mehr vollständig in Schwefelkohlenstoff löst[2]. Magnus[3] erhielt aus weichem Schwefel, der durch Eingiessen von heissgeschmolzenem Schwefel in kaltes Wasser dargestellt war, beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff einen Auszug, aus welchem sich beim Verdampfen erst octaëdrischer Schwefel abschied und der dann eine weiche, in Fäden ziehbare Masse hinterliess, die nach völligem Verdunsten des Schwefelkohlenstoff eine krümliche, in Schwefelkohlenstoff grösstentheils unlösliche Masse gab. Dieser krümliche Schwefel, wie ihn Magnus nennt, ist gelb, wenn der geschmolzene Schwefel frei von Fett oder anderen färbenden Substanzen, im anderen Falle ist er roth oder dunkel. Er verwandelt sich beim Erwärmen im Wasserbade unter Wärmeentwickelung in löslichen Schwefel (Weber[4]). Ehe man die färbende Wirkung kannte, welche manche Substanzen auf schmelzenden Schwefel ausüben, wurden gefärbte

[1]) Compt. rend. 70, 941; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 502. — [2]) Cloëz meint, dass dieser weiche Schwefel unlöslicher Schwefel im *statu nascendi* sei. — [3]) J. pr. Chem. 72, 48. — [4]) J. pr. Chem. 70, 354.

Schwefel oft als besondere Modificationen betrachtet, und die dunkel gefärbten Lösungen solchen Schwefels betrachtete man als Lösungen verschiedener Modificationen [1]). Wie kleine Mengen anderer Stoffe die Beschaffenheit des Schwefels sehr zu ändern vermögen, zeigen die Beobachtungen Dietzenbacher's [2]), welche sich an die S. 536 mitgetheilten Beobachtungen von Mitscherlich und Magnus anschliessen. Gibt man zu Schwefel, der auf 180° erhitzt ist, ungefähr $^1/_{400}$ Jod und giesst man auf eine Glasplatte oder Porcellanplatte aus, so resultirt eine schwarze metallglänzende, elastische Masse, die sich sehr gut zu Abdrücken eignet und Stunden, ja Tage lang die Elasticität behält. Sie ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, der Jod daraus aufnimmt. — Brom macht bei 200° den Schwefel noch weicher, es entsteht eine wachsgelbe Masse, von welcher 70 bis 80 Procent in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Chlor macht bei 240° den Schwefel weich, fadenziehend und theilweise unlöslich. Auch Zuckerkohle und Holzkohle, zu $^1/_{1000}$ dem Schwefel zugesetzt, verwandeln denselben bei 270° C. in eine nach dem Erkalten blauschwarze, plastische, theilweise unlösliche Masse, deren Eigenthümlichkeiten bei mehrmaligem Umschmelzen noch stärker hervortreten. Naphtalin, Paraffin, Kreosot, Terpentinöl und besonders Kampher wirken ähnlich. Auffallend ist die Angabe, dass Oel und Wachs einen in Schwefelkohlenstoff vollständig löslichen weichen Schwefel liefern sollen. Keller [3]) konnte diese Angaben bei einer Wiederholung nicht bestätigen.

Wenn man Eisenchloridlösung mit möglichst starkem Schwefelwasserstoffwasser rasch vermischt, so zeigt sich bei der dabei erfolgenden Ausscheidung von Schwefel vorübergehend eine blaue Färbung (Wöhler, Vogel). Schmilzt man Rhodankalium im Porcellantiegel, so ist die Schmelze bei einer gewissen Temperatur sehr schön blau, nach Noellner [4]) von durch Dissociation ausgeschiedenem Schwefel. Auch eine Auflösung von Schwefel in Schwefelsäureanhydrid (1 : 10) hat eine blaue Farbe, nach Stein [5]) in Folge von suspendirtem Schwefel, nach Weber [6]) in Folge gebildeten Schwefelsesquioxyds.

Der Schwefel zeigt eine ungleichförmige Ausdehnung. Sie wurde zuerst von Despretz (1838), später von Kopp [7]) untersucht. Das Volum des Schwefels bei 0° = 1 gesetzt ist, nach letzterem bei 50° = 1·010, bei 100° = 1·037, bei 115° = 1·096; im Moment des Schmelzens (115°) vergrössert es sich um 5 Proc. und ist dann = 1·150. Das Volum ist zwischen 0° und 115° nicht durch eine Interpolationsformel ausdrückbar; Kopp gibt die Formeln:

$$\text{fest:}\begin{cases} V = 1 + 0{\cdot}00010458\,t + 0{\cdot}0000026588\,t^2 - 0{\cdot}000000014673\,t^3 \\ \qquad \text{für } t = 0^0, \text{ bis } t = 90^0 \\ V = 1{\cdot}01737 - 0{\cdot}0008526\,d + 0{\cdot}000080157\,d^2 \\ \qquad \text{für } d \text{ über } 78^0, \end{cases}$$

$$\text{flüssig:}\quad V = 1{\cdot}1504 + 0{\cdot}000527\,\delta \text{ oder } = 1 + 0{\cdot}000458\,\delta.$$

1) Magnus, J. pr. Chem. **70**, 215. Pogg. Ann. **92**, 367; **99**, 145. — 2) Pogg. Ann. **124**, 644. — 3) Bull. soc. chim. (2) **4**, 346. — 4) Ann. Chem. Pharm. **108**, 19. — 5) J. pr. Chem. (2) **6**, 178. — 6) Pogg. Ann. **156**, 531. — 7) Ann. Chem. Pharm. **93**, 129.

Nach A. Moitessier[1]) ist der Ausdehnungscoefficient δ für 1⁰ innerhalb der Temperaturintervalle:

von	110	bis	120⁰	=	0·000551
„	120	„	140⁰	=	0·000490
„	140	„	160⁰	=	0·000380
„	160	„	180⁰	=	0·000210
„	180	„	200⁰	=	0·000262
„	200	„	225⁰	=	0·000320
„	225	„	250⁰	=	0·000338
„	250	„	275⁰	=	0·000356
„	275	„	300⁰	=	0·000374
„	300	„	350⁰	=	0·000401
„	350	„	400⁰	=	0·000437
„	400	„	440⁰	=	0·000469

Der Ausdehnungscoefficient verringert sich danach vom Schmelzpunkt bis 170⁰, wo er ein Minimum erreicht und nimmt dann in normaler Weise wieder zu.

Nach Moitessier ist die beobachtete Ausdehnung die eines Gemenges von löslichem und unlöslichem Schwefel nach veränderlichen Verhältnissen. Die Menge des letzteren betrug annähernd in Procenten der ganzen Menge des Schwefels bei:

143⁰	148·6⁰	159·9⁰	167·4⁰	179·4⁰	213·5⁰	249·9⁰	284·9⁰	440⁰
0	2·54	7·03	14·77	22·60	27·09	26·31	29·31	30·27.

Trägt man die Temperatur als Abscissen, die Menge des unlöslichen Schwefels als Ordinaten auf, so steigt die Curve bis 190⁰ rasch an, und verläuft von da bis 440⁰ fast horizontal, entweder weil das Verhältniss der beiden Modificationen constant bleibt, oder nur unlöslicher Schwefel vorhanden ist[2]).

Nach Fizeau[3]) ist der lineare Ausdehnungscoefficient des Schwefels bei 40⁰ = 0·00006413, der bei einer Temperaturerhöhung von 1⁰ erfolgende mittlere Zuwachs des Ausdehnungscoefficienten in Hundertmillionsteln = 33·48, die Verlängerung der Längeneinheit von 0⁰ bis 100⁰ = 0·006748 (nach dem Winkel von 54⁰ 44′ gegen die drei Axen des Krystalls).

Zuletzt hat G. Pisati[4]) die Ausdehnung des geschmolzenen Schwefels untersucht; die von ihm erhaltenen mittleren Coefficienten sind (zwischen 126 und 152⁰) um $^1/_{20}$ grösser als die von H. Kopp und um $^1/_5$ kleiner als die von Despretz.

Das specif. Gewicht des Schwefeldampfes ist von Bineau[5]) zu 2·1 bis 2·3 gefunden worden, von Deville und Troost[6]) zu 2·2 (atmosph. Luft = 1). Jener steigerte die Temperatur bei dem Versuche auf 1162⁰, diese wandten die Temperaturen von 860⁰ und 1140⁰ an. Der Dampf

[1]) *Mémoires des l'Acad. des sc. et lettr. de Montpellier. Sect. des sc.* **6**, 1^er *fascicule* 1864, 107; Jahresber. f. Chem. 1866, 27. — [2]) Vgl. Berthelot, Jahresb. f. Chem. 1857, 114. — [3]) Compt. rend. **68**, 1125; Pogg. Ann. **138**, 26. — [4]) Gazz. chim. ital. 1874, 29; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 361 (Corresp.) — [5]) Comp. rend. **49**, 799; Ann. Chem. Pharm. **114**, 383. — [6]) Pogg. Ann. **108**, 636 und 641.

wurde also weit über den Siedepunkt des Schwefels (440°) erhitzt. Das aus dem Moleculargewicht S_2 berechnete specif. Gewicht ist = 2·2153.

Die älteren Bestimmungen von Dumas und Mitscherlich waren bei einer Temperatur von 450 bis 500° angestellt und ergaben als Resultat die Zahlen 6·6 und 6·9, welche, wie man sieht, dreimal so gross sind, als die von Bineau, Deville und Troost später gefundene Zahl und als die der Theorie nach wahrscheinliche. Man hielt deshalb die durch directe Wägung gefundene Dampfdichte, als man von allotropischen Zuständen des Schwefels zu reden anfing, für die Dichte des Schwefels in einem solchen Zustande, gewöhnlich für die Dichte des sogenannten zähen oder weichen Schwefels, den man als $S\gamma$ bezeichnete (S. 543). Unterstützt wurde die Ansicht, dass es noch einen andern Schwefeldampf gebe, dadurch, dass der Schwefel beim Erhitzen zu verdampfen beginnt, noch ehe er vollständig geschmolzen ist, wobei sich ein eigenthümlicher Geruch zeigen soll, und dass sich in der Wölbung einer Retorte, worin man Schwefel bei nicht sehr hoher Temperatur schmilzt, kleine Tropfen ansetzen sollen. Frankenheim beobachtete ausserdem in schmelzendem Schwefel die Entstehung grosser Blasen eines farblosen Dampfes, der vollständig wieder verdichtet wurde. Es war die zuerst von Cahours an dem Essigsäurehydrat gemachte Erfahrung, dass die Bestimmungen der Dampfdichten oft ein zu hohes Resultat ergeben, wenn man sie nicht weit genug entfernt von dem Verdichtungspunkte, dem Siedepunkte der Flüssigkeiten, ausführt, welche veranlasste, die Dichte des Schwefeldampfs bei weit höherer Temperatur zu ermitteln, als bei den Versuchen von Dumas und Mitscherlich angewandt worden war. Dabei stellte sich heraus, dass das specif. Gewicht mit steigender Temperatur abnahm und bei 800 bis 1000° die der Theorie nach wahrscheinliche, oben angegebene Zahl 2·2 erreichte, eine Zahl, welche bei noch höherer Temperatur sich nicht mehr änderte [1]). Die von Bineau [2]) von 714 bis 1162° erhaltenen Zahlen sind:

	bei 714°	727	731	743	im Mittel	
Specif. Gew.	= 2·8	2·7	2·6	2·8	= 2·7	
	bei 838°	851	963	1082	1162	im Mittel
Specif. Gew.	= 2·4	2·6	2·4	2·1	2·3	= 2·36.

Unter Zuziehung der von Dumas und von Mitscherlich erhaltenen Resultate gibt Bineau als die den folgenden Temperaturen entsprechenden specifischen Gewichte des Schwefeldampfs:

	bei 450 bis 500°	600°	700°	800 bis 100°
Specif. Gew.	6·9 bis 6·6	5	2·8	2·2.

Diese Veränderung des specif. Gewichtes mit der Temperatur hat wahrscheinlich darin ihren Grund, dass in der Nähe der Siedetemperatur Gruppen der bei höherer Temperatur für sich bestehenden Molecüle ein einziges physikalisches Molecül bilden, dass also die Moleculargrösse des Schwefels bei 450 bis 500° S_6 ist. Bei dieser Temperatur wären also

1) Deville und Troost, Ann. Chem. Pharm. 113, 45. — 2) Ann. Chem. Pharm. 114, 384.

3 Mol. des normalen Schwefeldampfes (S_2) zu einem grössern Molecül zusammengetreten [1]).

Regnault [2]) hat die Spannkraft des Schwefeldampfes bestimmt. Er fand:

Temperatur (nach dem Luftthermometer)	Druck in mm Quecksilber	Temperatur (nach dem Luftthermometer)	Druck in mm Quecksilber
390	272·31	490	1422·88
400	328·98	500	1635·32
410	395·20	510	1871·57
420	472·11	520	2133·30
430	560·98	530	2421·97
440	663·11	540	2739·21
450	779·89	550	3086·51
460	912·74	560	3465·33
470	1063·17	570	3877·08
480	1232·70		

Die Spannkraft lässt sich (wie alle Spannkräfte) am Besten durch eine Formel von der Form:

$$log\ F = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

ausdrücken, wenn F die in mm Quecksilberhöhe ausgedrückte Spannkraft, t die in Centigraden ausgedrückte Temperatur bedeutet. Die Constanten sind dann:

$$a = 5{\cdot}1545031$$
$$b = -\ 2{\cdot}7445700$$
$$c = 0,\ log\ \alpha = 0{\cdot}9986684 - 1.$$

Die blaue Flamme des in der Luft verbrennenden Schwefels gibt nach G. Salet [3]) ein continuirliches Spectrum. Untersucht man aber das Licht

[1]) Eine andere Erklärung ist die, dass bei niederer Temperatur die gegenseitige Anziehung der Molecüle sich noch zu sehr geltend macht, dass also der Dampf noch weit von dem idealen Gaszustand entfernt ist. Es müssten dann unter niedrigerem Druck, d. h. bei vergrösserter mittlerer Entfernung und dadurch verringerter Anziehung der Molecüle in der Nähe der Siedetemperatur anzustellende Dampfdichtebeobachtungen nahezu die normale Dichte zeigen. Vgl. A. Naumann, Grundriss der Thermochemie, Braunschweig 1869, 74, und A. Horstmann, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 78; A. Naumann, Ann. Chem. Pharm. **155**, 325.

[2]) Jahresber. f. Chem. 1863, 65. — [3]) Compt. rend. **68**, 404, vgl. Bull. soc. chim. (2) **22**, 543.

einer Wasserstoffflamme, in welche Schwefeldämpfe geleitet wurden, mit dem Spectroskop, so gewahrt man ein sehr schönes und sehr complicirtes Spectrum, welches zuerst 1864 von Mulder[1]) beschrieben worden ist. Dasselbe ist nur in dem centralen, schön blauen Kern der Flamme zu beobachten, welcher aus fast reinem Wasserstoffgas besteht und eine relativ niedrige Temperatur (niedriger als Rothgluth) besitzt. Lässt man ein in die Flamme gehaltenes Object sich allmälig erhitzen, so verschwindet die blaue Farbe und mit ihr das Spectrum[2]). Dasselbe besteht aus einer Menge heller und fast gleich abständiger Linien im Grün und Blau. Nach der Seite des Violetts gruppiren sich die Linien zu Streifen und man erblickt ganz im Anfang zwei oder drei dieser Gruppen, in deren jeder man leicht zum wenigsten zwei Hauptlinien unterscheidet. Dieses Spectrum erhält man auch unter mannigfachen anderen Umständen, unter denen die Bildung von Schwefel als möglich erscheint. So wenn man die aus der Platinspitze eines gewöhnlichen Löthrohrs brennende Wasserstoffflamme gegen die Oberfläche eines Bades von Schwefelsäure treibt, oder gegen einen Krystall von schwefelsaurem Ammonium, Glaubersalz, Alaun, Gyps etc. Auch wenn man die Flamme an der Oberfläche eines Reagensrohres oder einer Flasche von weichem Glase herumführt, entsteht das Spectrum, indem auch das Glas Schwefelverbindungen (z. B. schwefelsaure Salze) enthält[3]). G. Salet[4]) hat auch das durch elektrische Entladung hervorgebrachte Spectrum des Schwefels bestimmt, das schon früher Seguin[5]) beobachtet zu haben glaubte. Die Einwirkung der Elektricität fand in Geissler'schen Röhren ohne Metallelektroden statt. Das elektrische und das Flammenpectrum unterscheiden sich nicht nur durch die verschiedenen, bei ersterem grössere Anzahl von Streifen, sondern auch durch die Verschiedenheit des Glanzes der Linien. Die Lagen der letzteren sind in beiden ziemlich übereinstimmend[6]).

J. Chautard[7]) hat gefunden, dass das Schwefelspectrum im Geissler'schen Rohr unter dem Einfluss eines starken Magnets an Intensität verliert und zuletzt ganz verschwindet.

Nach einer (älteren) Angabe von Plücker und Hittorf[8]) gibt Schwefel je nach der Temperatur mehrere leuchtende Spectra. Der Uebergang des ersten (einer niedrigeren Temperatur entsprechenden) Spectrums in das zweite ist danach ein plötzlicher und ebenso erscheint auch bei sinkender Temperatur das erste Spectrum plötzlich wieder.

Das Absorptionsspectrum des Schwefeldampfes ist von G. Salet[9]) und von D. Gernez[10]) beobachtet. Nach Salet stimmen die auffallendsten dunklen Streifen mit den hellen des in der Wasserstoffflamme brennenden Schwefels überein und haben wie sie ihr Maximum in der brechbarsten Seite. Gernez liess in einem Porcellanrohr von 50 cm Länge Schwefel verdampfen und durch den Dampf Drummond'sches Licht hin-

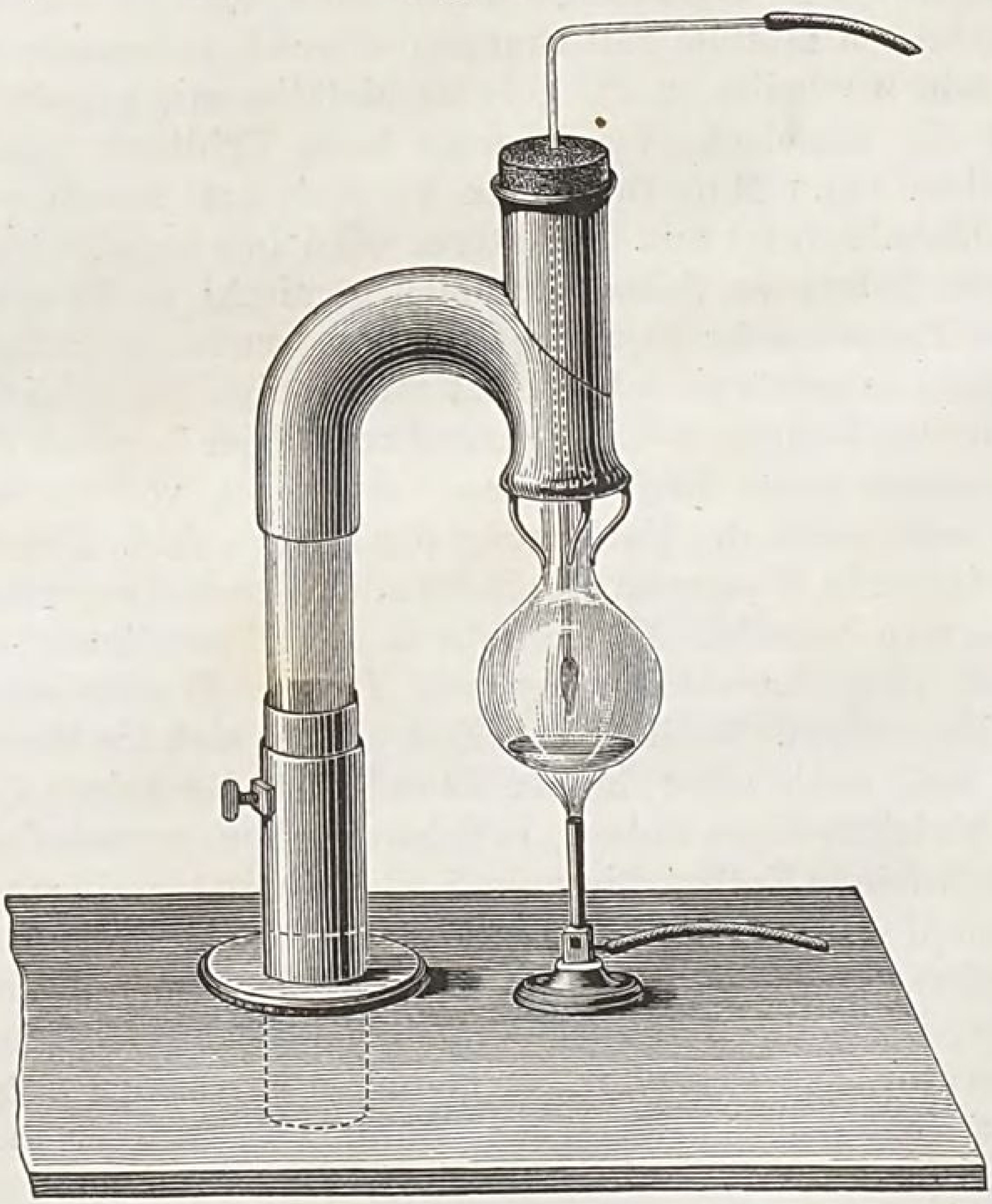
[1]) J. pr. Chem. 91, 112. — [2]) Salet, Bull. soc. chim. (2) 13, 289. — [3]) Vergl. Barret, Phil. Mag. (4) 30, 321. — [4]) Compt. rend. 73, 559; Zeitschr. Chem. 1871, 464. — [5]) Compt. rend. 53, 1272. — [6]) Bezüglich des Schwefelspectrums vergl. G. Salet, Ann. chim. phys. (4) 28, 37, u. W. Vogel, Praktische Spectralanalyse, 178. — [7]) Compt. rend. 79, 1123. Das Spectrum des Chlors und Broms wird unter den gleichen Umständen lebhafter, indem neue glänzende Linien auftreten. — [8]) Jahresb. f. Chem. 1863, 109, Anmerkung 1. — [9]) Compt. rend. 74, 865. — [10]) Compt. rend. 74, 803.

durchfallen. Bei Beginn der Dampfentwickelung zeigte sich eine von Violett beginnende allmälige Auslöschung des Spectrums, die bis zum Roth (Linie *C*) fortschritt; Absorptionsstreifen waren nicht bemerkbar. Bei weiterem Erhitzen erschienen allmälig wieder Gelb, Grün, Blau und Violett und in letzteren beiden Farben Liniengruppen.

Das chemische Vereinigungsstreben zwischen Schwefel und den anderen Elementen ist im Allgemeinen sehr stark und öfters erfolgt die directe Vereinigung unter Feuererscheinung. Mit den meisten Metallen verbindet sich der Schwefel leicht direct zu Schwefelmetallen; man braucht nur die erhitzten oder geschmolzenen Metalle mit Stangenschwefel zusammen zu bringen. Mengt man fein zertheilte, z. B. gefeilte Metalle, mit gepulvertem Schwefel, so tritt die chemische Vereinigung beim Erhitzen häufig unter lebhaftem Erglühen ein. Man führt den Versuch am besten mit Eisenpulver (*Ferrum alkoholisatum*) aus. Letzteres wird in einem Mörser mit etwa dem doppelten Volum an Schwefelblumen gemischt und darauf in einem dünnwandigen Reagensrohr über der Gaslampe erwärmt. Sobald die ganze Masse genügend angewärmt ist, erhitzt man einige Augenblicke stark an einem Punkte des Bodens des Reagensrohres. Hier beginnt die Vereinigung beider Elemente unter Erglühen und setzt sich von da aus durch die ganze Masse, auch nach der Entfernung der Lampe, fort. Feuchtet man das Gemisch mit wenig Wasser an, so findet auch Vereinigung statt, ohne dass man zu erwärmen braucht. Man mischt in einer Porcellanschale 22 g Eisenfeilspäne und 15 g Schwefelblumen mit 7 ccm Wasser innig und lässt das Ganze ruhig stehen. Nach einiger Zeit erhitzt sich die Masse, das Wasser verdampft und nach einer halben Stunde ist der Inhalt der Schale in ein schwarzes gleichförmiges Pulver, in Schwefeleisen, verwandelt. Wird Schwefel in einem kleinen Kolben bis zum Sieden erhitzt und bringt man in den braunen Dampf dünne Blättchen oder dünne Drahtspiralen der Metalle (am besten Kupfer), so erfolgt die Bildung des Schwefelmetalls unter Erglühen. Mit Chlor, Brom und Jod verbindet sich der Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Phosphor bei gelindem Erwärmen unter heftiger Explosion, mit Kohlenstoff bei starker Glühhitze. Dass er sich bei höherer Temperatur (nach D a l t o n bei 260^0) mit Sauerstoff zu verbinden vermag, zeigt seine Brennbarkeit in atmosphärischer Luft und in Sauerstoffgas. Es entsteht dabei stets schweflige Säure, ein farbloses Gas, das den bekannten Geruch besitzt, den man als Geruch des brennenden Schwefels bezeichnet. Die Ausführung eines Verbrennungsversuches in Sauerstoffgas ist schon Seite 13 beschrieben worden. Man kann natürlich auch umgekehrt Sauerstoff in Schwefeldampf verbrennen. Der Versuch wird am einfachsten mit Hülfe eines auf dem Experimentirtische befindlichen Abzugrohres, Fig. 199 (a. f. S.), ausgeführt, damit man von der entweichenden schwefligen Säure nicht belästigt wird. Der in dem weitbauchigen Kolben befindliche Schwefel wird durch einen dreifachen Gasbrenner zum Sieden erhitzt, der aus dem Kolbenhals tretende Dampf von oben herab entzündet und dann auf gleichem Wege eine Glasröhre, aus welcher Sauerstoffgas in schwachem Strome austritt, in den Kolben eingeführt. Der Sauerstoff verbrennt im Innern mit ausserordentlich hellem, fast weissem Lichte, das bei Annäherung des Rohres an die Kolbenwand eine brillante blaue Farbe annimmt, indem die Schicht des gelben Schwefeldampfes, welche die Lichtstrahlen durchdringen müssen, jetzt viel dünner ist.

Bei dem Verbrennen von Verbindungen des Schwefels kann neben schwefliger Säure auch etwas Schwefelsäure auftreten. Erhitzt man eine mit Wasser gefüllte Platinschale einige Zeit über dem Bunsen'schen Brenner, so bildet sich in Folge eines Schwefelgehaltes des Gases (wahrscheinlich in Form von Schwefelkohlenstoff) aussen an der Schale, da, wo die Flamme den Boden berührt hatte, eine schmierige Flüssigkeit, welche aus concentrirter Schwefelsäure besteht (Ulex[1]), A. Vogel[2])). Unter Einwirkung des elektrischen Stromes bildet sich aus feuchtem Sauerstoff und Schwefel nach Boillot[3]) stets Schwefelsäure (vergl. bei Schwefelsäureanhydrid).

Fig. 199.



Auch mit Wasserstoff vereinigt sich der Schwefel direct zu Schwefelwasserstoff (SH_2), wenn man Wasserstoff in siedenden Schwefel einleitet (Merz u. Weith[4]), Cossa[5]), Corenwinder[6])) und nach Cossa[5]) verbrennt Wasserstoff in Schwefeldampf[7]). Mit Stickstoff vermag sich der Schwefel nicht direct zu vereinigen.

Der Schwefel ist in den Verbindungen, in welchen er den elektronegativen Bestandtheil bildet, ein Analogon von Sauerstoff, so in den Verbindungen mit Metallen und mit Wasserstoff, Kohlenstoff, Silicium, Bor, Phosphor. Er vereinigt sich mit diesen Elementen in der Regel in denselben Verhältnissen, in denen der Sauerstoff sich mit ihnen vereinigt, so dass es für jede Sauerstoffverbindung eine entsprechende, correspondirende Schwefelverbindung gibt; z. B.: Hg_2O und HgO; Hg_2S und HgS; SnO und SnO_2; SnS und SnS_2; CO_2 und CS_2; Bo_2O_3 und Bo_2S_3. Bisweilen gibt aber der Schwefel mehr Verbindungen mit einem Elemente als der Sauerstoff, so z. B. mit den Alkalimetallen und Erdalkalimetallen.

1) Deutsche Industriezeitung 1870, 370. — 2) N. Rep. Pharm. **20**, 235. Schon Wöhler fand in der trüben Oberfläche eines Gaslampencylinders schwefelsaures Natrium. — 3) Compt. rend. **76**, 628, 869. Ueber directe Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure; vgl. auch E. Pollaci, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 1198. — 4) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 341. — 5) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1868, 117. — 6) Ann. Chem. Pharm. **84**, 225. — 7) Nach Myers ist die Synthese zweifelhaft, vergl. unten S. 552.

Wie unter den Sauerstoffverbindungen treten unter den Schwefelverbindungen, in denen der Schwefel das Substitut für Sauerstoff, also elektronegativ ist, Gegensätze auf, welche sich dadurch charakterisiren, dass sie Verbindungen mit einander eingehen, welche also den Sauerstoffbasen und Sauerstoffsäuren entsprechen. Man unterscheidet deshalb, wie diese, so auch Sulfobasen und Sulfosäuren und nennt die aus deren Vereinigungen entstehenden Verbindungen Sulfosalze (vergl. S. 511).

Die Namen der Schwefelverbindungen werden sehr gewöhnlich durch Nebeneinanderstellen der Namen der Elemente gebildet; man sagt Schwefelwasserstoff (H_2S), Schwefelblei (PbS); Zweifach-Schwefeleisen (FeS_2), Fünffach-Schwefelantimon (Sb_2S_5) etc. Will man aber mit dem Namen den chemischen Charakter ausdrücken, so nennt man die Sulfobasen wohl Sulfurete[1]) oder Sulfhydrate (Hydrosulfide), je nachdem sie nur Metall oder auch Wasserstoff enthalten, die Sulfosäuren Sulfide. Natriumsulfuret (Na_2S), also Einfach-Schwefelnatrium, ist die dem Natriumoxyd (Na_2O), dem Natron entsprechende Sulfobase, Natriumsulfhydrat (Natriumhydrosulfid) $NaSH$ die dem Natriumhydroxyd ($NaOH$) entsprechende Schwefelverbindung, Antimonsupersulfid (Sb_2S_5), also Fünffach - Schwefelantimon, Antimonpentassulfid, ist die mit der Antimonsäure (Sb_2O_5) correspondirende Sulfosäure, die Sulfantimonsäure. Das aus beiden bestehende Sulfosalz würde danach sulfantimonsaures Natrium zu nennen sein, analog dem antimonsauren Natrium. Man nennt es aber gewöhnlich Natriumsulfantimoniat.

Als zutreffend kann man sagen, dass das Sulfuret, die Sulfobase eines Metalles, löslich in Wasser ist, wenn das entsprechende basische Oxyd des Metalles löslich ist. Die Alkalien und Erdalkalien sind bekanntlich lösliche Oxyde, lösliche Sauerstoffbasen, die entsprechenden Sulfurete der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle sind lösliche Sulfobasen dieser Metalle, und ihre Lösungen reagiren alkalisch wie die Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden. Die Erden und Erzmetalloxyde sind unlösliche Sauerstoffbasen, die Sulfurete der Erdmetalle und der Erzmetalle sind ebenfalls unlöslich.

Nur mit den Erzmetallen bildet der Sauerstoff Metallsäuren, wie wir wissen, eben so bildet der Schwefel nur mit solchen Metallen Sulfometallsäuren. Sie sind sämmtlich unlöslich in Wasser, können deshalb nicht sauer schmecken und reagiren; ihr saurer, ihr negativer Charakter gibt sich nur dadurch zu erkennen, dass sie sich mit Sulfobasen verbinden. Zinnsulfid (SnS_2) ist unlöslich in Wasser, aber sehr leicht löslich in einer Lösung von Schwefelammonium (Ammoniumsulfuret $(NH_4)_2S$), indem ein lösliches Sulfosalz entsteht.

Mit keinem einzigen Nichtmetalle gibt bekanntlich der Sauerstoff eine entschiedene Base, eben so wenig thut dies der Schwefel; alle Verbindungen des Schwefels mit den positiveren Nichtmetallen, also alle Verbindungen mit den Nichtmetallen, in denen der Schwefel den negativen Bestandtheil ausmacht, haben, wenn sie beständig sind, den Charakter von Sulfiden, von Sulfosäuren, so Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid), Schwefelarsen (Arsensulfid), Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffsulfid) u. s. w. Manche Verbindungen des Schwefels mit Nichtmetallen werden schon durch Wasser

[1]) In neuerer Zeit wird dieser Name nur wenig gebraucht und meistens alle Schwefelmetalle als Sulfide bezeichnet.

zersetzt, so Schwefelsilicium, Schwefelbor, weshalb ihr chemischer Charakter nicht zu erkennen ist.

Das Wasser wird von Schwefel bei Siedetemperatur nicht zersetzt [1]), wohl aber, wenn Wasserdampf und Schwefeldampf durch ein glühendes Rohr geleitet werden (Myers [2]), wenn Schwefel mit Wasser auf 200° erhitzt wird, oder wenn man Schwefeldämpfe in Wasser leitet (C. Geitner [3]). Nach Myers [4]) entsteht dabei Schwefelwasserstoff und unterschweflige Säure:

$$3 H_2O + 4 S = H_2S_2O_3 + 2 H_2S,$$

nach Mulder [5]) Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, die sich dann theilweise mit dem Wasser zu Pentathionsäure umsetzen. Auch Myers hatte zuerst diese Säure gefunden:

$$15 S + 10 H_2O = 10 H_2S + 5 SO_2 = H_2S_5O_6 + 5 H_2S + 5 S + 4 H_2O.$$

Nach ihm [6]) ist die bei dieser Reaction stattfindende Bildung von Schwefelwasserstoff die schärfste Reaction auf den Feuchtigkeitsgehalt eines Gases. Leitet man Stickgas oder Kohlensäure, die durch Chlorcalcium, Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid aufs Sorgfältigste getrocknet sind, in siedenden, völlig reinen Schwefel, so bilden sich immer noch Spuren von Schwefelwasserstoff. Durch die genannten Substanzen ist also nach Myers keine völlige Austrocknung des Gases möglich. Nach ihm enthält ein Liter (bei 0° und 760 mm Druck) mit Phosphorsäureanhydrid getrocknetes Stickgas noch 0·0013182 g Wasser. Myers betrachtet es daher auch als zweifelhaft, ob der beim Einleiten von Wasserstoffgas in siedenden Schwefel gebildete Schwefelwasserstoff durch directe Synthese gebildet sei oder einem Feuchtigkeitsgehalte des Wasserstoffs seinen Ursprung verdanke. — Suspendirt man in Wasser, durch welches ein mässig starker galvanischer Strom hindurchgeht, Schwefel, so bildet sich am positiven Pol Schwefelsäure, am negativen Schwefelwasserstoff (Bequerel) [7]).

Von Chlorwasserstoffsäure wird der Schwefel nicht verändert, von gewöhnlicher Salpetersäure nur sehr langsam zu Schwefelsäure oxydirt, schneller durch gelindes Erwärmen mit rauchender Salpetersäure, mit Königswasser oder einem Gemisch von chlorsaurem Kalium und Salzsäure, am schnellsten durch Erhitzen mit höchst concentrirter Salpetersäure (1·5 specif. Gewicht) unter Druck im zugeschmolzenen Rohr:

$$2 HNO_3 + S = H_2SO_4 + 2 NO.$$

Von concentrirter Schwefelsäure wird der Schwefel in der Kälte nicht verändert, beim Erhitzen entwickelt sich schweflige Säure:

$$2 H_2SO_4 + S = 3 SO_2 + 2 H_2O.$$

Mit Schwefelsäureanhydrid entstehen verschieden gefärbte Verbindungen, je nach der Menge des Schwefels, eine braune bei 8 Thln. Schwefel

[1]) Es wird allerdings von einigen Chemikern behauptet, ist aber in neuerer Zeit sehr zweifelhaft geworden. Vergl. Chem. Centralbl. 1863, 513; Compt. rend. **56**, 797 (J. de Girard); Compt. rend. **56**, 1014 (A. Gelis); Ann. Chem. Pharm. **129**, 351 (Geitner); Deutsch. chem. Ges. Ber. 1868, 111 (Cossa). — [2]) J. pr. Chem. **108**, 123. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **129**, 351. — [4]) Compt. rend. **74**, 195. — [5]) Jahresber. f. Chem. 1858, 84. — [6]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 259. — [7]) Compt. rend. **56**, 237.

und 40 Thln. SO_3, eine grüne bei 6 Thln. Schwefel und 40 Thln. SO_3 und eine blaue bei 4 Thln. Schwefel auf 40 Thle. SO_3 (vgl. bei Schwefelsesquioxyd).

Sehr bemerkenswerth ist die Wirkung des Schwefels auf alkalische Basen. Schmilzt man z. B. gepulverten Schwefel mit Aetznatron oder kohlensaurem Natrium, so entsteht eine nach dem Erkalten leberbraune Masse, eine sogenannte Schwefelleber und kocht man gepulverten Schwefel mit Natronlauge oder Kalkmilch, so resultirt eine braune Lösung von Schwefelleber. Man glaubte früher, dass in den Schwefellebern der Schwefel mit der Base verbunden sei, redete von Schwefelalkalien, Schwefelkalk etc. Wir wissen jetzt, dass sie Schwefelmetall und Unterschwefligsäure-Salz enthalten. Es verbindet sich nämlich ein Theil des Schwefels mit dem Metalle der Basen, der deplacirte Sauerstoff wird aber nicht frei, sondern bildet mit einem anderen Theil Schwefel und mit vorhandener Base unterschwefligsaures Salz, z. B.:

$$6\,NaOH + 12\,S = 2\,Na_2S_5 + Na_2S_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Ebenso wirken auch Lösungen von Kalium oder Natriumhydrat. Von Ammoniak wird der Schwefel nur in der Hitze und auch dann viel weniger stark als von Kalium oder Natriumhydrat angegriffen. Nach C. Brunner[1]) zeigt sich unter 75° keine Einwirkung, erst gegen 90° und noch deutlicher beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit durch Auflösung von etwas Schwefel schwach gelb. Die Lösung zeigt die Reactionen eines Polysulfids. Wiederholt mit Ammoniakflüssigkeit ausgekochter Schwefel nimmt eine blasse etwas ins Graue spielende Farbe an. In einer Lösung von Natriumcarbonat ist Schwefel nur schwer löslich; nach J. Pohl[2]) wurde von einer Natriumcarbonatlösung von 5·5 Proc. Na_2CO_3 bei 25° gar kein Schwefel gelöst, bei 100° enthielt die Flüssigkeit 0·0676 Proc. Schwefel. Von pyrophosphorsaurem Natrium wird nach J. de Girard[3]) der Schwefel leicht gelöst.

Der Schwefel wird von einigen Chemikern als nur zweiwerthig, von anderen als zwei-, vier- und sechswerthig betrachtet. Es ist dies schon S. 512 besprochen worden.

Das specifische Volum des Schwefels, d. h. der Quotient des specifischen Gewichtes in das Atomgewicht ist für den gewöhnlichen, rhombischen Schwefel = 15·117. Nach Kopp[4]) ist aber das specifische Volum ein anderes in seinen Verbindungen[5]) und zwar verschieden, je nachdem der Schwefel ganz an ein Element gebunden und schwer ersetzbar ist (Schwefel innerhalb des Radicals, z. B. das eine Schwefelatom in CS_2) oder zwei verschiedene Elemente zusammenhält (Schwefel ausserhalb des Radicals, z. B. CH_3-S-H). Im ersteren Falle ist nach ihm das specifische Volum = 28·6, im zweiten = 22·6.

Nach H. L. Buff ist das specifische Volum des Schwefels je nach der Werthigkeit, mit welcher er in Verbindungen vorkommt, verschieden; das specifische Volum des zweiwerthigen Schwefels ist nach ihm = 27·8 bis 28·8; das des vierwerthigen Schwefels (in SO_2) = 22·6 und das des sechswerthigen (in SO_3) = 12[6]). Auch die Atomwärme (Quotient der specif.

[1]) Dingl. polyt. J. **150**, 371. — [2]) Dingl. polyt. J. **197**, 508. — [3]) Compt. rend. **56**, 797. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **96**, 153. — [5]) Hauptsächlich in denen der organischen Chemie. — [6]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **4**, 129.

Wärme in das Atomgewicht) ist nach Buff je nach der Werthigkeit verschieden, in Schwefelmetallen (zweiwerthiger Schwefel) ist sie = 5·4 (Atomwärme des rhombischen Schwefels) in schwefelsauren Salzen (sechswerthiger Schwefel) = 3·8 [1]).

Das Atomgewicht des Schwefels ist von verschiedenen Chemikern und auf sehr verschiedenem Wege ermittelt worden. Alle neueren Untersuchungen haben eine der Zahl 32 so nahe liegende Zahl gegeben, dass man diese bei den meisten analytischen Rechnungen zu Grunde legen kann. Erdmann und Marchand [2]) zersetzten Zinnober (Schwefelquecksilber, HgS) durch Erhitzen mit metallischem Kupfer in einem Apparate, welcher das Auffangen des freiwerdenden Quecksilbers gestattete (HgS und Cu geben CuS und Hg). Als Mittel aus den best gelungenen Versuchen ergab sich, dass der Zinnober in 100 Thln. aus 86·211 Quecksilber und 13·789 Schwefel besteht. Das Atomgewicht des Quecksilbers zu 200 gesetzt, wie es von denselben Chemikern gefunden wurde, berechnet sich das Atomgewicht des Schwefels, wenn man den Zinnober als bestehend aus 1 Atom Quecksilber und 1 Atom Schwefel annimmt, zu 31·98, wofür begreiflich die Zahl 16 gesetzt werden kann (86·211 : 13·789 = 200 : 31·98). — Berzelius, indem er Chlorsilber durch Schwefelwasserstoff zersetzte (2 AgCl und H_2S geben Ag_2S und 2 HCl), kam zu der Zahl 200·75 (O = 100), also 32·12 (H = 1). — Struve zersetzte schwefelsaures Silber durch Erhitzen in Wasserstoffgas und bestimmte das Gewicht des zurückbleibenden Silbers. Aus sechs Versuchen ergab sich als Mittel das Atomgewicht des Schwefels zu 32·002 (Ag = 108). Wie man auf diese Weise das Atomgewicht des Schwefels zu finden vermag, lässt sich leicht bei näherer Betrachtung eines Versuches ersehen. 8·6465 g schwefelsaures Silber (Ag_2SO_4) gaben 5·9858 g Silber. Denkt man sich nun Ag_2SO_4 als aus Ag_2O und SO_3 bestehend, so kommen also auf den Sauerstoff des Silberoxyds und das Schwefelsäureanhydrid 2·6607 g. Der Sauerstoff des Silberoxyds beträgt 0·4433 g (216 : 16 = 5·9858 : 0·4433), bleiben also für Schwefelsäureanhydrid 2·2174 g. Das Dreifache des Sauerstoffs des Silberoxyds, also 1·3299 g ist Sauerstoff des Schwefelsäureanhydrids, bleiben also für Schwefel 0·8875 g. Auf 5·9858 g Silber sind also in dem Salze 0·8875 g Schwefel enthalten; dies beträgt auf 216 Silber (2 Atom) 32·002 Schwefel. Setzt man Ag = 107·93 (Atomgewicht nach Stas vergl. S. 299), so wird S = 31·982. Dumas erhielt bei der Synthese von Schwefelsilber in fünf Versuchen als Mittel 32·020, für Ag = 108, also 31·992, für Ag = 107·93, Stas in der gleichen Weise und bei sechs Reductionen von schwefelsaurem Silber durch Wasserstoffgas 32·074, für O = 16, also 31·994, für O = 15·96. Aus den analytischen Daten, die Stas angegeben, berechnen sich aber die Zahlen 32·059 resp. 31·978.

Die Verwendung des Schwefels ist eine höchst ausgedehnte und äusserst mannigfache. Geschmolzener Schwefel wird zu Abgüssen, zu Abformungen und Formen verwandt. Mit Eisenoxyd zusammengeschmolzen gibt er einen Kitt für Telegraphen-Isolirkapseln; mit Sand oder Glaspulver eine sehr feste Masse, die widerstandsfähig gegen Säuren ist und die man als Material für Schwefelsäurekammern empfohlen hat (Zeiodelith); mit Quarzmehl und Farbesubstanzen gefärbte Massen, die, nach Schaff-

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 4, 164. — [2]) J. pr. Chem. 31, 396.

gotsch, zu Stockknöpfen, Brochen, zu Petschaften u. s. w. verwendbar sind: z. B.: 25 Schwefel, 15 Quarzmehl, 4 Zinnober oder Chromoxyd; ferner: 14 Schwefel, 7 Braunstein, 5 Smalte, 2 Zinnober (chocoladebraun, metallglänzend). Durch Vermischen der gefärbten Massen lassen sich marmorirte Massen darstellen; man schmilzt z. B. gleiche Theile Schwefel und Zinnober zusammen, streut die gepulverte Masse auf und giesst die grüne Masse darüber. — Das Bestäuben des Weinstockes mit Schwefelblumen oder fein gemahlenem Schwefel hat sich als ein Mittel gegen das *Oidium Tuckeri*, einen Pilz, der die Traubenkrankheit veranlasst hat, bewährt und wird auch in ähnlichen Fällen erfolgreich sein [1]). — Schwefelblumen, Eisenfeilspäne, Salmiak und Wasser geben den Eisenkitt; z. B. 100 Eisenfeile, 3, 5, 10, 20 Schwefelblumen (je nachdem die Feilspäne weniger fein oder feiner sind), 3 bis 5 Salmiak. — Wegen seiner Leichtentzündlichkeit dient er, um die Verbrennung auf andere, weniger leicht entzündliche Körper zu übertragen (Schwefelfäden, Schwefelhölzer, Zündhölzer). — Brennender Schwefel wird zum Bleichen (Schwefeln) von Wolle, Seide, Strohhüten, Korbmacherwaaren, zum Beseitigen von Rothweinflecken benutzt; man setzt die zu bleichenden Gegenstände, angefeuchtet, in Behältern oder Kammern der beim Verbrennen des Schwefels entstehenden schwefligen Säure aus. — Werden Schwefelfäden oder mit Schwefel getränkte Läppchen in Weinfässern abgebrannt, so kommt schweflige Säure in die Fässer und schützt den darauf gefüllten Wein, der natürlich etwas von dem Gase absorbirt, vor Gährung (Weineinschlag). — Brennender Schwefel ist auch feuerlöschend; hält man eine genügende Menge brennender Schwefelfäden unter einen brennenden Schornstein, so erstickt er in diesem das Feuer, theils weil er der zuströmenden Luft den Sauerstoff entzieht, theils weil die schweflige Säure die Luft verdrängt. Die Masse der Bucher'schen Feuerlöschdosen (nach Heeren: 66 Salpeter, 30 Schwefel, 4 Kohle) wirkt ebenfalls durch die bei der Verbrennung entstehende schweflige Säure. — Eine der bedeutendsten Verwendungen ist zu Schiesspulver; auch in Feuerwerksmischungen und Zündmassen geht er vielfach ein. — Er ist das Material für die Bereitung vieler Schwefelverbindungen, so des Zinnobers, der Schwefelleber, des Ultramarins, des Schwefelkohlenstoffs, des Chlorschwefels, der Schwefligsäure- und Unterschwefligsäure-Salze, ganz besonders aber der Schwefelsäure, zu deren Darstellung sehr bedeutende Mengen des Schwefels dienen. — Wird Kautschuk mit Schwefel geknetet oder mit gewissen Schwefelverbindungen (z. B. Lösung von Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff) behandelt, so wird es vulcanisirt. — Auch als Heilmittel dient der Schwefel, theils als äusserliches (Schwefelsalbe), theils als innerliches (Schwefelblumen, *Sulfur praecipitatum*).

Ob man Rohschwefel benutzen kann, oder den reineren Stangenschwefel anwenden muss, oder Schwefelblumen, ergibt sich leicht aus dem Zwecke. Man wird sich des billigeren Rohschwefels bedienen in allen Fällen, wo dessen geringer Gehalt an erdigen Substanzen ohne Belang ist,

[1]) Das auf Oidium tödtlich wirkende Princip ist nach Pollaci (Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 84) Schwefelwasserstoff, der durch den bei der Vegetation von niederen pflanzlichen Organismen gebildeten Wasserstoff entstehen soll, nach Anderen von dem Schwefelpulper absorbirte schweflige Säure. Robert imprägnirt deshalb absichtlich Schwefelpulver mit schwefliger Säure und nennt das Product Sulfozon.

so z. B. bei dem Verbrennen des Schwefels zu schwefliger Säure. Der Grad der Reinheit des Rohschwefels gibt sich beim Verbrennen zu erkennen; je weniger Rückstand dabei bleibt, desto reiner ist der Schwefel. Für die Verwendung zum Schiesspulver und ähnlichen Mischungen ist gereinigter Schwefel unerlässlich. Schwefelblumen sind ein Luxusartikel, man nimmt sie, um das Pulverisiren des Stangenschwefels zu umgehen. Sie stehen dem gepulverten, gemahlenen Schwefel darin nach, dass ihnen von ihrer Bereitung her stets etwas Schwefelsäure anhängt, von welcher sie durch Anrühren mit Wasser und Auswaschen zu befreien sind. Sie heissen dann gewaschene Schwefelblumen (*Flores sulfuris loti*) und dürfen Lackmuspapier nicht mehr röthen. Im Allgemeinen gibt sich die Reinheit des Schwefels durch eine hellgelbe Farbe zu erkennen. Von beigemengtem Selen, das in natürlichem Schwefel bisweilen vorkommt, zieht sich die Farbe ins Orangegelbe. Beigemengtes Schwefelarsen macht die Farbe satter gelb. Sehr verdünnte Ammoniakflüssigkeit, oder besser eine Lösung von kohlensaurem Ammonium, nimmt aus reinem gepulverten Schwefel und Schwefelblumen nichts auf, ist Schwefelarsen vorhanden, so wird dies gelöst und bleibt beim Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit als gelber Rückstand im Porcellanschälchen zurück. Der Rückstand ist dann näher zu untersuchen (siehe Ermittelung des Arsens, auch bei Schwefelsäure).

Nachweis und Bestimmung des Schwefels. — Die einfachste Methode, um Schwefel in einer Verbindung nachzuweisen, ist die, die fein gepulverte zu untersuchende Substanz mit 2 bis 3 Thln. reiner (schwefelfreier) Soda zu mischen und das Ganze auf der Kohle vor dem Löthrohr in der Reductionsflamme zu erhitzen. Die Schmelze bringt man dann auf eine blanke Silbermünze und befeuchtet sie mit Wasser, wobei, wenn die geringste Menge von Schwefel vorhanden war, ein brauner Fleck von Schwefelsilber entsteht. Es bildet sich nämlich aus jeder Schwefelverbindung beim Glühen mit Soda in der Reductionsflamme Schwefelnatrium, welches mit blankem Silber sogleich Schwefelsilber bildet. Schwefelsaures Kupfer (Kupfervitriol) würde, so behandelt, z. B. Kupferoxyd, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Schwefelnatrium geben:

$$CuSO_4 + Na_2CO_3 + 4C = CuO + 4CO + CO_2 + Na_2S.$$

Bunsen bestreicht das Ende eines Schwefelhölzchens mit einem durch Einhalten in die Flamme oberflächlich verflüssigten Sodakrystalle, lässt das Holz langsam verkohlen und bringt die feuchte Probe an die Spitze des so erhaltenen Kohlenstäbchens. Erhitzt man nun einige Zeit in dem reducirenden Theil der Leuchtgasflamme, so entsteht, wenn man die Kohle auf ein Silberblech bringt, bei Anwesenheit von Schwefel wie vorher ein schwarzer Fleck. Auch Selen und Tellur geben dieselbe Reaction.

Schönn[1]) weist Schwefel dadurch nach, dass er durch Erhitzen mit Magnesium, Kalium oder Natrium das entsprechende Schwefelmetall bildet und dieses durch Säure zersetzt. Es entwickelt sich dann Schwefelwasserstoff, der leicht an seinem Geruche und daran, dass ein mit Bleilösung getränktes Papier sogleich geschwärzt wird, kenntlich ist (s. bei Schwefelwasserstoff). Man bringt in eine einseitig zugeschmolzene Glasröhre etwas der zu untersuchenden Substanz, darauf Kalium, Natrium oder Magnesium,

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 8, 51, 398.

dann wieder Substanz und erhitzt bis zum Aufglühen. Die erkaltete Masse wird in angesäuertes Wasser gebracht und, wie vorhin angegeben, untersucht, ob sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Auch die meisten anderen Schwefelmetalle geben mit Säuren Schwefelwasserstoff, so Schwefeleisen, Schwefelzink, Schwefelmangan, Schwefelantimon u. s. w. Hierdurch kann man immer Schwefelmetalle von Sulfaten und Sulfiten unterscheiden. Schwefelmetalle entwickeln ferner, in einem Glasröhrchen erhitzt, schweflige Säure, höhere Schweflungsstufen geben auch ein Sublimat von freiem Schwefel. Eine sehr charakteristische und scharfe Reaction für lösliche Schwefelmetalle ist ferner die, dass dadurch eine Lösung von Nitroprussidnatrium intensiv blauroth gefärbt wird. Diese Reaction tritt auch noch bei sehr minimalen Mengen der Schwefelverbindung ein. Schmilzt man z. B. Haare, Horn und andere Substanzen, die nur wenig Schwefel enthalten (vgl. S. 516, Anm. 3) mit Aetznatron, das natürlich völlig schwefelfrei sein muss, zieht mit Wasser aus und bringt in die Lösung einige Tropfen Nitroprussidnatrium, so entsteht sofort die genannte Reaction.

Der Schwefel lässt sich ferner in allen Verbindungen dadurch nachweisen, dass man ihn zu Schwefelsäure oxydirt. Man mischt die Substanz mit etwa dem zehnfachen Gewicht eines Gemisches von gleichen Theilen Salpeter und Soda [1]), erhitzt bis zum Schmelzen, zieht mit Wasser aus, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure und fügt darauf Chlorbarium hinzu. War Schwefel vorhanden, so entsteht sogleich ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Barium.

Merz [2]) und Rosenfeld [3]) haben auf das Verhalten von Schwefel oder einer Schwefelverbindung zu einer Wasserstoffflamme (vergl. S. 548) eine Methode zum Nachweis des Schwefels gegründet, welche aber noch sehr der Verbesserung bedarf, da man nach derselben leicht auch dann Schwefel findet, wenn keiner vorhanden. Der spectroskopische Nachweis des Schwefels ist ebenfalls noch mit Schwierigkeiten verbunden.

Bei der quantitativen Bestimmung des Schwefels wird derselbe gewöhnlich mit Salpetersäure erhitzt oder mit Soda und Salpeter geschmolzen, also zu Schwefelsäure resp. schwefelsaurem Natrium oxydirt. Zur Schwefelbestimmung in einem Schwefelmetall (z. B. Kupferkies) übergiesst man das möglichst fein gepulverte Mineral in einem Kölbchen mit rauchender Salpetersäure und erwärmt gelinde, so dass der sich abscheidende Schwefel nicht schmilzt, da er dann nur sehr schwer oxydirt wird. Sobald der Rückstand rein gelb geworden ist, verdampft man zur Trockne, zuletzt auf dem Wasserbade und unter Zusatz von concentrirter Salzsäure, um alle vorhandene Salpetersäure zu zerstören (vergl. bei Schwefelsäure, quantitative Bestimmung). Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure erwärmt und dann filtrirt. Meistens bleibt dabei etwas nicht oxydirter Schwefel und Gangart ungelöst. Beide werden auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, vollständig ausgewaschen, wieder bei 100° getrocknet und gewogen. Darauf bringt man den Filterrückstand quantitativ (S. 197) in einen gewogenen Porcellantiegel, glüht und wiegt wieder. Die Differenz ist dann Schwefel, der Rückstand Gangart. Der übrige

[1]) Die Soda enthält sehr leicht schwefelsaures Salz; sie ist daher stets vor ihrer Anwendung zu dieser Reaction daraufhin zu prüfen.

[2]) J. pr. Chem. 80, 495. — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 15, 295.

Schwefel ist zu Schwefelsäure oxydirt und in dem Filtrat enthalten. Er wird, wie dies bei Schwefelsäure beschrieben werden wird, als schwefelsaures Barium bestimmt, indem man das Filtrat mit Chlorbarium ausfällt. Ist aller Schwefel oxydirt worden, bleibt beim Auflösen in Salzsäure kein oder nur ein schwerer sandiger Rückstand, so fällt natürlich der zuerst beschriebene Theil der Bestimmung fort.

Anstatt die Schwefelverbindung mit Salpetersäure zu oxydiren, kann man dies auch mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium oder durch Königswasser ausführen. Man mengt die fein gepulverte Substanz mit gepulvertem chlorsauren Kalium in einem trocknen Kolben und fügt portionenweise mässig concentrirte Salzsäure hinzu. Zuletzt wird auf dem Wasserbade erwärmt, etwa ausgeschiedener Schwefel abfiltrirt und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmt. Eine vollständige Oxydation des Schwefels soll man nach Storer[1]), Pearson und Bowditch[2]) durch Salpetersäure (1·36 specif. Gewicht) und chlorsaures Kalium erreichen; sehr zu empfehlen ist auch eine Lösung von Brom in Salzsäure. Man übergiesst die Substanz mit dieser, lässt einige Zeit in der Kälte stehen, erwärmt schwach, aber nicht bis zum Schmelzpunkt des etwa ausgeschiedenen Schwefels, dampft nach vollendeter Zersetzung zur Trockne, löst in Wasser, filtrirt und fällt durch Chlorbarium. Auch in alkalischer Lösung kann man Schwefelverbindungen sehr gut mit Chlor oder Brom oxydiren. Man kocht die fein gepulverte Substanz längere Zeit mit schwefelsäurefreier Kalilauge, und leitet dann Chlor in die Flüssigkeit oder fügt Brom hinzu. Dadurch erfolgt (namentlich rasch im Sonnenlicht) Oxydation zu Schwefelsäure, resp. Bildung von schwefelsaurem Kalium, während die meisten Metalloxyde ungelöst bleiben. Man filtrirt, übersättigt mit Salzsäure und fällt mit Chlorbarium. Die Methoden von Cloëz und Guignet (Oxydation mit übermangansaurem Kalium) und von M. Mortreux[3]) (Abscheidung und Wägung des Schwefels) mögen hier nur erwähnt werden.

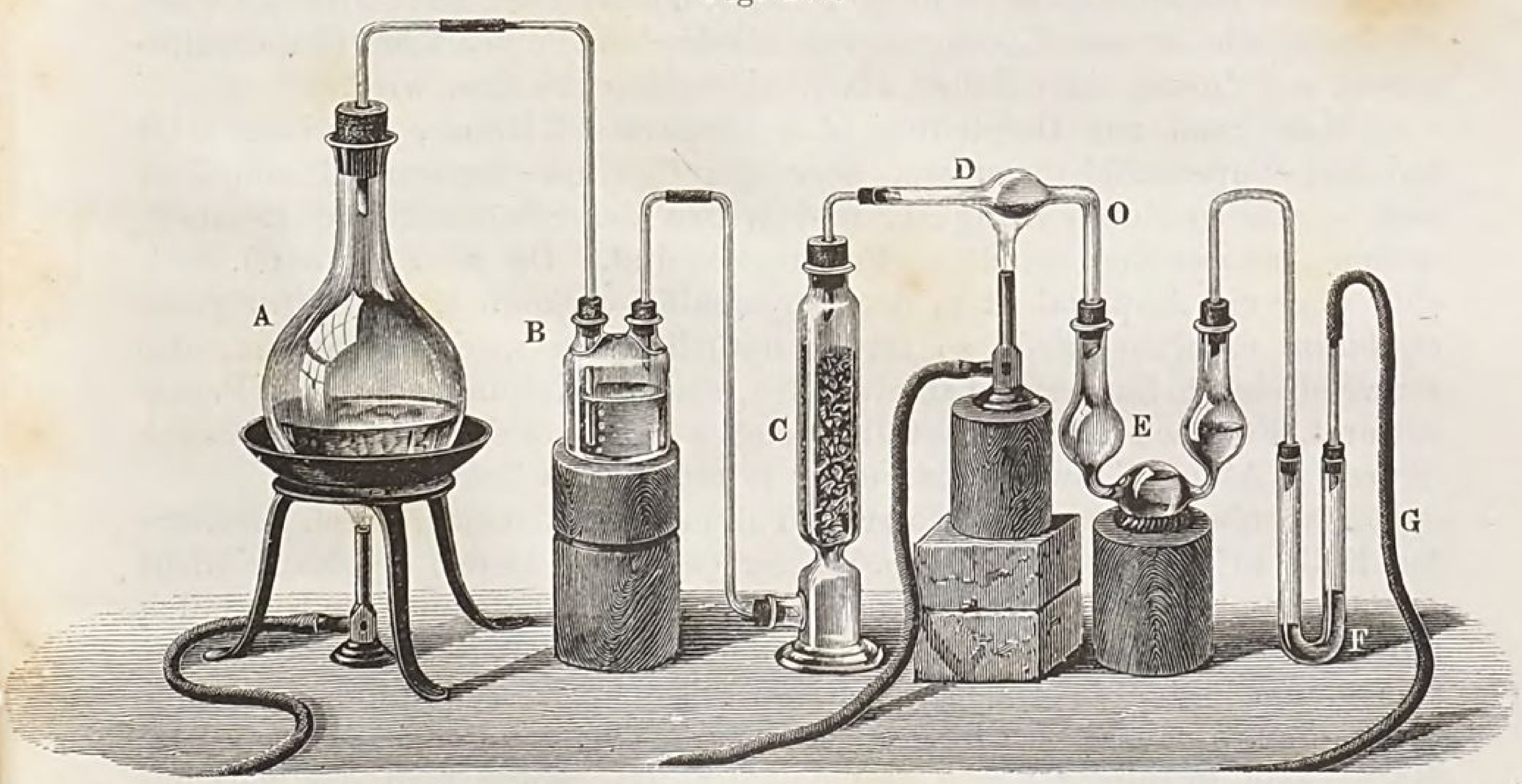
Häufig werden Schwefelmetalle auch durch Schmelzen mit Soda und Salpeter oxydirt. Dadurch erfolgt immer eine vollständige Oxydation zu Schwefelsäure, resp. schwefelsaurem Salz.

Verlieren die Schwefelverbindungen beim Erhitzen für sich keinen Schwefel, so mengt man die abgewogene fein gepulverte Substanz mit 6 Thln. wasserfreiem kohlensauren Natrium und 4 Thln. reinem Salpeter, erhitzt in einem Platin- oder Porcellantiegel bis zum Schmelzen, erhält einige Zeit darin, zieht dann mit heissem Wasser aus und bestimmt in der Lösung, die man durch wiederholtes Eindampfen mit concentrirter Salzsäure vollkommen von Salpetersäure befreit hat, die gebildete Schwefelsäure wie vorhin durch Chlorbarium. Verliert die Schwefelverbindung beim Erhitzen für sich Schwefel, so schmilzt man sie mit 4 Thln. kohlensaurem Natrium, 8 Thln. Salpeter und 24 Thln. reinem trocknen Kochsalz und verfährt wie vorhin. Statt Soda und Salpeter kann man auch Soda und chlorsaures Kalium anwenden, doch gibt dies Gemisch unter Umständen Veranlassung zu Explosionen und oxydirt einige Schwefelmetalle (z. B. Eisenkies, Kupferkies) nicht vollständig. Man wendet nach H. Rose am besten auf 1 Thl. Substanz 6 bis 8 Thle. kohlensaures Natrium und 1 Thl. chlorsaures Kalium an. Sehr zweckmässig werden viele

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. **9**, 71. — [2]) Daselbst **9**, 82. — [3]) Daselbst **1**, 390.

Schwefelmetalle, besonders Fahlerze, durch Chlor aufgeschlossen. Die fein gepulverte Substanz wird in einem Kugelrohr *D*, Fig. 200, abgewogen, das einerseits mit einem Apparat zur Entwickelung von trocknem Chlorgas, andererseits mit den U-Röhren *E* und *F* verbunden ist. Letztere enthalten Wasser, oder falls das Schwefelmetall Antimon enthielt, Weinsäure und verdünnte Salzsäure. Kautschukröhren sind bei dem Apparat möglichst zu vermeiden, da diese Schwefel enthalten und sich deshalb Chlorschwefel bilden kann. Man lässt zuerst das Chlorgas in der Kälte auf die

Fig. 200.



Substanz einwirken, erwärmt, wenn so keine Veränderung mehr stattfindet, zuerst ganz gelinde, zuletzt bis zum Glühen. Aus dem Schwefelmetall bildet sich durch das Chlor Chlormetall, das theils in der Kugel zurückbleibt, theils wenn es wie Arsenchlorid, Antimonchlorid, Quecksilberchlorid flüchtig ist, in die U-Röhre übergeht, und Chlorschwefel, welcher vollständig in die Vorlage überdestillirt. Der Chlorschwefel (siehe denselben) bildet mit Wasser schweflige Säure, unterschweflige Säure und freien Schwefel und die beiden Säuren werden durch das vorhandene Chlor zu Schwefelsäure (die unterschweflige Säure unter Abscheidung von freiem Schwefel) oxydirt. Wenn man den Process sehr langsam und vorsichtig ausführt, so dass nur immer wenig Chlorschwefel mit dem Wasser in Berührung kommt, so gelingt es, sämmtlichen Schwefel in Schwefelsäure überzuführen. Man erhitzt zuletzt die Röhre *D* bis zum Glühen, erwärmt von *D* bis *O*, so dass aller Chlorschwefel in *E* oder mindestens in das Ende des Kugelrohrs gelangt, lässt erkalten und schneidet das Rohr bei *O* ab. Das abgeschnittene Stück enthält meistens flüchtige Chlorverbindungen, die sich unter starkem Erhitzen in Wasser lösen und dadurch Veranlassung zu Verlust geben würden. Man stülpt daher ein angefeuchtetes Rohr darüber, lässt mit diesem 24 Stunden stehen, wodurch langsame Zersetzung erfolgt, und spült dann das Röhrchen mit verdünnter Salzsäure ab. Die so erhaltene Flüssigkeit wird mit dem Inhalt der Röhren *E* und *F* ver-

einigt, bis zum Austreiben des Chlors erwärmt und dann der etwa ausgeschiedene Schwefel auf ein bei 100^0 getrocknetes und gewogenes Filter abfiltrirt. Im Filtrat wird die Schwefelsäure mit Chlorbarium bestimmt.

Anhang zum Schwefel.

Sulfur praecipitatum; Lac Sulfuris; Schwefelniederschlag, Schwefelmilch. — Unter diesem Namen ist der höchst fein zertheilte Schwefel officinell, wie er aus Lösungen von alkalischen Polysulfiden (Supersulfureten), auf Zusatz einer Säure, als Niederschlag erhalten wird.

Man kann zur Darstellung des Präparats Kalium-, Natrium- oder Calcium - Supersulfid benutzen, aber das Calcium - Supersulfid empfiehlt sich vor allen durch Billigkeit und wegen der Schönheit und Reinheit, welche das aus ihm erhaltene Präparat besitzt. Da aller Schwefel, welcher über ein Aequivalent in dem Supersulfid vorkommt, als *Sulfur praecipitatum* erhalten wird, so ist es natürlich am zweckmässigsten, das schwefelreichste Supersulfid anzuwenden, also das Kaliumpentasulfid (Pentasulfuret, Fünffach-Schwefelmetall), welches dann bei der Zersetzung durch Säuren 4 Atome Schwefel als *Sulfur praecipitatum* liefert.

Man übergiesst, nach Mohr, 1 Thl. möglichst reinen, frisch gebrannten Kalk auf einmal mit 6 Thln. Wasser (wenn die Menge des Kalks nicht gross, nimmt man das Wasser warm), setzt zu der entstandenen Kalkmilch auf einmal $2^1/_3$ Thle. Schwefelblumen und 24 Thle. Wasser und kocht das Ganze, am besten in einem tiefen, gusseisernen Kessel, mindestens eine Stunde lang, nämlich so lange, bis aller Schwefel aufgelöst ist und die Masse eine grünliche Farbe angenommen hat, wobei man das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt. Man lässt dann das Ungelöste in dem bedeckten Kessel selbst sich absetzen [1]), decantirt die Lösung, oder hebt sie mit einem Heber ab, in ein geräumiges Gefäss aus Steinzeug oder einen grossen Glasballon (Schwefelsäureballon), in welchem sich die trübenden Theile bei Ruhe noch völlig absetzen, kocht den Rückstand nochmals mit 10 Thln. Wasser oder rührt ihn auch nur mit dem Wasser an und vermischt diese zweite, ebenfalls abgegossene oder abgehobene Lösung mit der ersten. Das Abfiltriren der Lösung von dem Rückstande ist eine langwierige und widrige Operation und wird deshalb vermieden. Die Flüssigheit ist eine Lösung von Fünffach-Schwefelcalcium und unterschwefligsaurem Calcium, da sich, wie schon früher erläutert (Seite 553), bei dem Kochen von alkalischen Basen mit Schwefel neben Supersulfid Unterschwefligsäure-Salz bildet: $3\,CaO$ und $12\,S$ geben $2\,CaS_5$ und CaS_2O_3.

Dass sich auf 1 Mol. des Unterschwefligsäure-Salzes 2 Mol. Supersulfid bilden, hängt davon ab, dass die unterschweflige Säure 2 Atome Sauerstoff verlangt, dass also zur Entstehung derselben 2 Mol. Kalk den Sauerstoff hergeben müssen, daher 2 Atome Calcium für die Bildung von Supersulfuret frei werden (a. a. O.).

[1]) Bei nicht genügender Menge von Schwefel im Verhältniss zum Kalk setzen sich, neben Kalk, pomeranzengelbe nadelförmige Krystalle ab, die nach Mohr die Zusammensetzung $CaS_5, 5\,CaO + 20\,H_2O$ haben.

Nach etwa zwölfstündiger Ruhe hebt man die Lösung mittelst des Hebers, so weit es angeht, völlig klar ab in ein geräumiges Gefäss aus Steinzeug, oder eine reine, mit Wasser aufgequellte Bütte aus Tannenholz; den kleinen trüben Rest filtrirt man. Hierauf giesst man zu derselben, nach und nach, unter Umrühren mit einem hölzernen Stabe, mit gleichen Theilen Wasser verdünnte Salzsäure, — die frei ist von Eisenchlorid und arseniger Säure und wenigstens fast frei von Schwefelsäure, — in solcher Menge, dass die Flüssigkeit einen schwachen Stich ins Gelbliche behält, schwach alkalisch bleibt, also geröthetes Lackmuspapier noch bläut und eine abfiltrirte Probe auf Zusatz von mehr Säure, noch sogleich einen geringen Niederschlag gibt, als Beweis, dass ein kleiner Theil des Supersulfids unzersetzt geblieben ist. Unter starker Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, welche es nöthig macht, die Operation im Freien auszuführen, oder, noch besser, das Gas von Zeit zu Zeit zu entzünden, um vor der erstickenden Wirkung desselben gesichert zu sein und die Umgebung nicht zu belästigen, scheidet sich das *Sulfur praecipitatum* als zarter, gelblicher Niederschlag aus:

$$CaS_5 \text{ und } 2\,HCl \text{ geben: } CaCl_2 \text{ und } H_2S \text{ und } 4\,S.$$

Die unvollständige Fällung hat mehrere Zwecke. Es kann sich zunächst bei derselben, weil die Flüssigkeit alkalisch bleibt, kein Wasserstoffsupersulfid bilden — welches, dem Präparate beigemengt, demselben einen widrigen Geruch nach Schwefelwasserstoff ertheilen würde — da dasselbe in alkalischen Flüssigkeiten nicht bestehen kann. Es wird ferner dadurch ein etwaiger Gehalt des Schwefels (event. auch der Salzsäure) an Arsen fern gehalten, da Schwefelarsen in alkalischen Flüssigkeiten löslich, aber unlöslich in neutralen und sauren ist. Es wird endlich das Ablagern des Niederschlags, des *Sulfur praecipitatum*, dadurch sehr befördert.

Nachdem die Fällung auf angegebene Weise bewerkstelligt ist, lässt man den Niederschlag sich absetzen, giesst die darüber stehende Flüssigkeit davon ab und wäscht ihn durch wiederholtes Aufgiessen von Brunnenwasser und Abgiessen aus. Hierauf setzt man Salzsäure hinzu, bis sich stark saure Reaction zeigt, lässt diese einige Zeit auf den nassen Brei einwirken und entfernt endlich auch diese wieder durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser, zuletzt destillirtem Wasser und Abgiessen. Die Behandlung mit Salzsäure bezweckt die Entfernung des kohlensauren Calciums, das aus dem zum Absüssen benutzten Brunnenwasser in den Niederschlag gekommen sein kann, und man will dadurch auch das Schwefeleisen beseitigen, was sich in dem Niederschlage findet, wenn nicht eisenfreie Salzsäure angewandt wurde [1]).

Nach dem schliesslichen Auswaschen bringt man den Niederschlag auf einen Spitzbeutel zum Abtropfen, bindet den Beutel dann oberhalb des

[1]) Otto bemerkt hierbei in der vorigen Auflage: Wenn man, wie es bei analytischen Arbeiten in Laboratorien wohl vorkommt, zu einer sauren Flüssigkeit, welche Spuren von Eisen enthält, gelbes Schwefelammonium (worin Ammoniumsupersulfid enthalten) hinzufügt, so lässt sich der entstandene, von Schwefeleisen missfarbige Schwefelniederschlag selbst durch grossen Zusatz von Salzsäure nicht rein gelb erhalten. Ich muss daher bezweifeln, dass man das Schwefeleisen aus dem *Sulfur praecipitatum* durch verdünnte Salzsäure vollständig zu entfernen vermag, rathe daher, stets eisenfreie Salzsäure anzuwenden.

Niederschlags zu, entfernt das Wasser, so weit es geht, erst durch sanftes Drücken mit den Händen, hierauf mittelst einer Presse, und trocknet den Niederschlag an der Luft oder in sehr geringer Wärme (Mohr, Commentar).

Nach der Berechnung müssten $^2/_3$ des angewandten Schwefels als *Sulfur praecipitatum* erhalten werden, also 66 Procent. In der Praxis wird indess nur annähernd diese Menge erhalten. Man muss berücksichtigen, dass die angewandten Schwefelblumen einige Procent Wasser enthalten und dass auch beim Kochen der Kalkmilch mit Schwefel etwas Schwefelwasserstoff weggeht [1]).

Das *Sulfur praecipitatum* muss ein rein gelbliches, höchst zartes Pulver darstellen. Es besteht, wie das Mikroskop zeigt, aus vollkommen runden und gleichsam polirten Kügelchen. — Es darf kaum einen Geruch besitzen und muss sich im Allgemeinen wie reiner Schwefel verhalten. — Beim Erhitzen gibt es etwas Schwefelwasserstoff aus, nach H. Rose, weil darin stets etwas Wasserstoffsupersulfid vorkommt. — Es muss ohne Rückstand verbrennen (Gyps, erdige Verunreinigungen). — Mit Wasser geschüttelt, darf es an dieses nichts abgeben; das Filtrat darf nicht sauer reagiren (Schwefelsäure; unter noch nicht gekannten Verhältnissen erzeugt sich beim Trocknen desselben eine namhafte Menge Schwefelsäure), und darf nicht, oder doch nur äusserst unbedeutend, getrübt werden durch Lösungen von Chlorbarium und salpetersaurem Silber (Schwefelsäure-Salze, Chloride; von unvollkommenem Aussüssen). — Schwefelkohlenstoff muss es vollständig lösen (Schwefelblumen oder Schwefel aus unterschwefliger Säure, siehe unten). — Mit Wasser gekocht, darf es nicht eine kleistrige Masse geben, welche nach dem Erkalten durch Jodtinctur blau gefärbt wird (Verfälschung mit Stärkemehl). — Auf Arsen ist dasselbe, wie die *Flores Sulfuris*, durch Digestion mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit zu prüfen (Seite 556).

Bei der Fällung des *Sulfur praecipitatum* ist die Zersetzung des Supersulfids vollständig erfolgt, sobald die Flüssigkeit neutral geworden ist. Setzt man dann noch mehr Säure hinzu, so wirkt diese nun auf das Unterschwefligsäure-Salz, sie macht unterschweflige Säure frei. Aber die unterschweflige Säure kann, wie wir wissen, nicht längere Zeit im freien Zustande bestehen, sie zerfällt bald in schweflige Säure und Schwefel ($H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$) und der so ausgeschiedene Schwefel mengt sich dem *Sulfur praecipitatum* bei. In der Flüssigkeit findet sich Schwefelwasserstoff aufgelöst: dieser zersetzt sich mit der schwefligen Säure ebenfalls unter Ausscheidung von Schwefel (Seite 515), und auch dieser Schwefel mengt sich dem Niederschlage bei. Nun hat aber nur der aus alkalischen Flüssigkeiten (aus alkalischen Supersulfiden) sich abscheidende Schwefel die Eigenschaften, welche das *Sulfur praecipitatum* auszeichnen sollen, er ist äusserst zart zertheilt und vollständig löslich in Schwefelkohlenstoff; der in Folge der Zersetzung der unterschwefligen Säure u. s. w. aus einer sauren Flüssigkeit niederfallende Schwefel ist anfangs zähe, weich, erhärtet erst allmälig, und löst sich nicht vollständig in Schwefelkohlenstoff.

[1]) Nach Fordos und Gélis entsteht anfangs Calciumsulfhydrat, allmälig erst bildet sich Supersulfid, unter Entweichen von Schwefelwasserstoff (vgl. S. 567).

Würde man die Lösung der Kalkschwefelleber in die verdünnte Säure giessen, so würde natürlich ebenfalls diese Zersetzung des Unterschweflig-säure-Salzes eintreten, man würde aber auch leicht ein durch Wasserstoff-supersulfid verunreinigtes *Sulfur praecipitatum* erhalten.

In früherer Zeit wurde in den Apotheken das *Sulfur praecipitatum*, nach den damaligen Vorschriften der Pharmacopoeen, aus Kaliumsupersulfid dargestellt. Man löste in siedender, ziemlich concentrirter Kalilauge Schwefel, so lange von demselben aufgenommen wurde, verdünnte die entstandene Schwefelleberlösung, liess sie sich klären und fällte sie mit verdünnter Schwefelsäure. Oder man schmolz gleiche Theile gereinigte Pottasche (welche wesentlich kohlensaures Kalium enthält) und Schwefel bis zum ruhigen Fliessen, goss die entstandene Schwefelleber aus, löste sie nach dem Erstarren in Wasser und fällte diese Lösung.

Ein auf diese Weise dargestelltes Präparat unterscheidet sich im Aeusseren wesentlich von dem aus Calciumsupersulfid bereiteten Präparate; es ist nämlich nicht gelblichweiss, sondern mehr oder weniger schmutzig grauweiss, ja selbst bräunlichweiss [1]). Diese Verschiedenheit des Aeusseren, von der man sich keine Rechenschaft geben konnte, ist nach Otto durch das Vorkommen von Schwefelkupfer in dem aus Kaliumsupersulfid erhaltenen Präparate bedingt. Die Pottasche ist kupferhaltig, der Kupfergehalt geht in die gereinigte Pottasche über, gelangt auch in die Kalilauge und in die Schwefelleberlösung und beim Neutralisiren dieser mit Säuren fällt Schwefelkupfer mit dem *Sulfur praecipitatum* nieder und ertheilt demselben die unreine Farbe. Eine mittelst sogenanntem reinen kohlensauren Kalium (aus Weinstein) dargestellte Schwefelleber liefert ein gelbliches Präparat, dem aus Kalkschwefelleber bereiteten ähnlicher, aber doch nicht so rein von Farbe, da auch dies kohlensaure Kalium nicht absolut frei ist von Kupfer. Dasselbe ist nach Otto auch bei dem aus oxalsaurem Kalium dargestellten kohlensauren Kalium der Fall und bei dem kohlensauren Natrium. Ein missfarbiges, aus gewöhnlicher Kalischwefelleber erhaltenes Präparat wird nicht verbessert durch Schmelzen mit reinem kohlensauren Kalium und Fällen mit Säure; Chlorwasser macht es aber sofort gelblich und in der abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich Kupfer nachweisen, ebenso in dem Rückstande, welcher beim Verbrennen bleibt (Otto). Nicht allein also, weil das Kali kostspieliger ist, als der Kalk, sondern auch, weil es ein unreines Präparat liefert, muss es für unseren Zweck verworfen werden [2]).

[1]) Fühlt man sich auch versucht, das mittelst Kali dargestellte Präparat etwas gelblich zu nennen, wenn man es für sich betrachtet, so verschwindet doch gleichsam der gelbliche Schein sofort, wenn man das mittelst Kalk erhaltene Präparat daneben legt; jenes erscheint dann widerwärtig schmutzig weiss.

[2]) Otto bemerkt hierbei in der vorigen Auflage: Alle die zahlreichen Versuche, welche von mir in Bezug auf unsern Gegenstand ausgeführt worden sind, haben, ohne Ausnahme, das Resultat ergeben, dass Schwefelkupfer die Ursache der Missfärbung des aus Kalischwefelleber erhaltenen *Sulfur praecipitatum* ist. Kupfer findet sich fast überall; will man aber äusserst geringe Mengen dieses Metalls sicher erkennen, so darf man nicht so kleine Mengen der Körper zur Untersuchung nehmen, wie es gewöhnlich geschieht. Uebersättigt man eine Lösung von 4 Unzen Pottasche mit Salzsäure, so wird man schon beim Zugiessen von Schwefelwasserstoffwasser augenblicklich den Kupfergehalt erkennen. Bemerkenswerth ist, dass ein missfarbigeres *Sulfur praecipitatum* resultirt, wenn man sich die Kalischwefelleber durch Schmelzen von kohlensaurem Kalium und

Schwefel darstellt, als wenn man das kohlensaure Kalium durch Kalk ätzend macht und mittelst der Aetzlauge die Schwefelleberlösung bereitet. Es ist dies die Wirkung der Flächenanziehung, welche unlösliche Körper (hier der Kalk und kohlensaures Calcium) auf gelöste Metallverbindungen ausüben. Gibt man zu einer Lösung von Kalkschwefelleber eine Spur Kupfersalz, und fällt man dann mit einer Säure, so erhält man ein Präparat, welches dem aus Kalischwefelleber dargestellten gleicht. Aber man wende ein Minimum des Kupfersalzes an, denn es gibt keine empfindlichere Reaction auf Kupfer, als die Färbung, welche dies Metall dem *Sulfur praecipitatum* ertheilt. — Ich erkannte, beiläufig gesagt, den Kupfergehalt des missfarbigen Präparats zuerst auf folgende Weise. Bei Bearbeitung einer früheren Ausgabe des Lehrbuchs liess ich Versuche anstellen über die Bereitung des *Sulfur praecipitatum* mittelst Kali und Kalk. Die erhaltenen Producte wurden in Pappkästen aufbewahrt. Als ich nach einiger Zeit die Kästen wieder öffnete, erschienen die früher missfarbigen Präparate, aus Kalischwefelleber, nicht mehr grauweiss, sondern gelblich, aber es zeigte sich sofort, dass die Farbenveränderung sich nur auf die obere Schicht erstreckte. Natürlich musste ich nun an das Vorhandensein eines oxydirbaren Körpers denken; richtig, beim Uebergiessen mit Chlorwasser wurden die missfarbigen Präparate sämmtlich gelblich und die abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdampfen eine blaue Lösung von schwefelsaurem Kupfer. Frisch gefälltes *Sulfur praecipitatum* löst sich übrigens äusserst leicht in Chlorwasser vollständig, natürlich, indem Schwefelsäure und Salzsäure entstehen. Nach meinem Dafürhalten ist das absolut reine *Sulfur praecipitatum* rein gelb; aus Ammoniumsupersulfid erhält man es so; die minder rein gelbe Farbe, welche selbst das mit Kalk bereitete Präparat zeigt, kann vielleicht von einer Spur Eisen herrühren, denn giesst man die Kalkschwefelleberlösung in die verdünnte Säure, so wird ebenfalls ein rein schwefelgelbes Präparat erhalten. Ich glaube kaum, dass die Beimengung des Schwefels aus dem Unterschwefligsäure-Salze diesen Unterschied allein hervorbringt. In der sauren Flüssigkeit kann keine Spur Schwefeleisen niederfallen, wohl aber aus der alkalischen, und ist dies Schwefelmetall dem Niederschlage einmal beigemengt, so lässt es sich durch Säuren nicht vollständig entfernen. Wer behauptet, die schmutzig grauweisse Farbe sei dem aus Kalischwefelleber bereiteten *Sulfur praecipitatum* wesentlich angehörig, beleidigt die Natur, tritt dem ästhetischen Sinne der Natur zu nahe. Jedes chemische Präparat hat im Zustande vollkommener Reinheit, d. h. wenn es frei ist, von nicht hineingehörenden Körpern, eine reine, bestimmte schöne Farbe. Unreine Farbe ist ein Zeichen von Unreinheit. Wie äusserst geringe Spuren von fremden Substanzen der Schönheit der Farbe Eintrag thun, vermag der am besten zu erkennen, welcher sich mit der Darstellung von Farben, z. B. mit der Darstellung von Krapplack befasst.

Schwefel und Wasserstoff.

Die bekannteste Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff ist das Wasserstoffsulfid: H_2S, das allgemein unter dem Namen Schwefelwasserstoff bekannte, nach faulen Eiern riechende Gas. Eine andere Verbindung der beiden Elemente ist eine gelbliche dicke Flüssigkeit und wird Wasserstoffsupersulfid oder Wasserstoffschwefel genannt. Die Zusammensetzung dieser steht noch nicht über jedem Zweifel. Da der Schwefel ein Analogon vom Sauerstoff ist und das Wasserstoffsulfid, der Schwefelwasserstoff, dem Wasserstoffoxyde, dem Wasser, entspricht, so liegt es sehr nahe, zu glauben, dass das Wasserstoffsupersulfid, dem Wasserstoffsuperoxyde entsprechend, also nach der Formel: H_2S_2 zusammengesetzt sei. Berücksichtigt man aber, dass es, wie ein Zweifach-Schwefelkalium, auch ein Dreifach-, Vierfach-, Fünffach-Schwefelkalium gibt, und dass aus diesen das Wasserstoffsupersulfid bereitet wird, so erscheint die Existenz analoger Wasserstoffverbindungen des Schwefels nicht unwahrscheinlich. Es wird bei dem Supersulfide davon noch die Rede sein.

Schwefelwasserstoff.

Wasserstoffsulfid, Schwefelwasserstoffsäure.

Literatur: Scheele, Opuscula 1, 132. — Berthollet, Scher. J. 1, 367. — Fourcroy, Crell. Ann. 1793, 2, 64. — A. Vogel, J. phys. 82, 329. — Bischof, Schw. J. 39, 38. — H. Rose, Pogg. Ann. 47, 161.

Formel: H_2S. — Moleculargewicht = 34 (nach Stas = 33·98). — Specifisches Gewicht = 1·17691 (Luft = 1). — Volumgewicht = 16·99 (H = 1). 1 Liter des Gases wiegt bei 0^0 und 0·76 m Druck 1·5223 g. — In 100: H = 5·88, S = 94·12.

Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas, das sich durch den Geruch nach faulen Eiern zu erkennen gibt. Es wird mit Sicherheit zuerst im 16. und 17. Jahrhundert erwähnt, wobei es in den allgemeinen Ausdruck schweflige Dämpfe mit einbegriffen ist. Erst von Scheele wurde es genauer untersucht, der es als aus Schwefel, Phlogiston und Wärme zusammengesetzt betrachtete, da er beobachtet hatte, dass es sich beim Erhitzen von Schwefel in brennbarer Luft bildet.

Das Gas lässt sich durch directe Vereinigung seiner Bestandtheile erhalten, indem man Wasserstoffgas und Schwefeldampf über Bimstein leitet, der auf 400° erhitzt ist (Corenwinder[1]), oder indem man Wasserstoff in oder über siedenden Schwefel leitet (Cossa[2]), Merz und Weith[3]), Myers[4])), nach Hautefeuille auch wenn Wasserstoff mit Schwefel im zugeschmolzenen Rohr auf 440° erhitzt wird. Myers hält diese Synthese noch nicht für ganz sicher bewiesen (vergl. S. 552), da wenn der Wasserstoff auch nur Spuren von Feuchtigkeit enthalte, diese zur Bildung von Schwefelwasserstoff Veranlassung geben könnten. Der Einwand ist aber deshalb wohl nicht begründet, da so nur geringe Spuren, nicht aber erhebliche Mengen, wie sie von Cossa und von Merz und Weith erhalten worden, entstanden sein könnten. Nach Cossa verbrennt Schwefeldampf in Wasserstoffgas (vergl. S. 550). Auch durch Ueberschlagen von elektrischen Funken in einem Gemisch von Schwefeldampf und Wasserstoff (Chevrier[5]), oder in reinem Wasserstoff, wenn die Elektroden von Schwefelblumen umgeben sind (Boillot[6]), entsteht Schwefelwasserstoff. Eben so bildet sich das Gas, wenn Wasser- und Schwefeldampf durch ein heisses Rohr geleitet werden oder durch in Wasser suspendirten Schwefel ein galvanischer Strom hindurchgeht. Es ist dies schon Seite 552 ausführlich besprochen worden. Auch wenn ein Gemisch von Wasserstoffgas und Schwefelkohlenstoffdampf über erhitzten Platinschwamm geleitet wird, entsteht unter Abscheidung von Kohle Schwefelwasserstoff (Cossa).

Die indirecte Vereinigung des Schwefels und Wasserstoffs erfolgt sehr leicht beim Zusammentreffen mancher Schwefel- und Wasserstoffverbindungen (durch Wechselzersetzung), ferner wenn die beiden Elemente, oder eins derselben, *in statu nascendi* sich treffen oder auftreten, auch bei gewissen Zersetzungen von Verbindungen, welche Schwefel und Wasserstoff enthalten, oder wenn solche Zersetzungen unter Mitwirkung von Wasser erfolgen. So entsteht unter anderen Schwefelwasserstoff bei der Wechselzersetzung mancher Schwefelmetalle mit Wasserstoffsäuren oder Sauerstoffsäuren, bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf einige Sauerstoffsäuren des Schwefels, auch bei der Einwirkung von Wasserstoffgas auf Schwefelmetalle. So bildet es sich bei der trocknen Destillation schwefelhaltiger organischer Stoffe, z. B. Steinkohlen (es ist deshalb im rohen Leuchtgas enthalten), und wenn schwefelhaltige organische Stoffe in Fäulniss übergehen, oder schwefelfreie organische Stoffe, bei Gegenwart von Schwefelsäure-Salzen, namentlich Gyps, Fäulniss erleiden. Der Geruch der faulen Eier, der Cloaken, der stehenden Wasser, in denen organische Ueberreste vorkommen, der Geruch der Darmgase lassen die Entstehung aus organischen Stoffen, auf angegebene Weise, erkennen[7]).

Auch im Trinkwasser (durch faulendes Holz) und im Meerwasser bildet sich zuweilen Schwefelwasserstoff. So fand Lewy in der Gegend von

[1]) Ann. chim. phys. (3) **34**, 77. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1868, 117. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 341. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 259. — [5]) Compt. rend. **69**, 136. — [6]) Compt. rend. **70**, 97; vergl. Grove, Chem. Soc. J. (2) **1**, 263.

[7]) Bildet sich bei der Fäulniss, überhaupt Zersetzung, zugleich Ammoniak, wie sehr gewöhnlich, so gibt dies mit dem Schwefelwasserstoff Schwefelammonium, das wie Schwefelwasserstoff riecht. Recht oft sollte man von Schwefelammonium reden, wo von Schwefelwasserstoff geredet wird.

Caen auf 3000 Thle. Meerwasser 1 Thl. Gas. Viele Meerespflanzen entwickeln, wenn sie angefeuchtet dem Sonnenschein ausgesetzt werden, direct Schwefelwasserstoff. Auch im jungen Wein bildet er sich zuweilen, indem die schwefelsauren Salze durch die Gährung reducirt und das gebildete Schwefelmetall durch vorhandene Aepfel- oder Weinsäure zersetzt wird. Vogel fand geringe Mengen desselben (wahrscheinlich als Schwefelammonium) im Tabakdampf. Das Gas entströmt ferner hier und da in vulcanischen Gegenden, mit anderen Gasen und Dämpfen gemischt, der Erde, findet sich in den Exhalationen der Borsäurefumarolen von Toscana und in manchen Mineralwässern (vergleiche Seite 516). Auch in Bergwerken, in Kohlen-, häufiger in Erzgruben ist es beobachtet. Schwefelwasserstoff bildet sich ferner durch Einwirkung einiger Metalle, z. B. Zink, auf concentrirte Schwefelsäure, oder von Schwefel auf sehr concentrirte Jodwasserstoffsäure, bei der Elektrolyse von concentrirter Schwefelsäure, nach Highton[1]) auch bei der von verdünnter, mit Zink als positiver und Kohle als negativer Elektrode, nach Reinsch[2]) beim Erhitzen von Schwefel mit Rindertalg, nach Galletly[3]) beim Erhitzen mit Paraffin. Ferner entsteht das Gas durch Zersetzen einiger Sulfide, wie Schwefelphosphor, Schwefelbor, Schwefelaluminium mit Wasser, beim Kochen von Schwefel mit Schwefelalkalimetallen (Fordos und Gélis[4]), Girard[5]), beim Erhitzen von Schwefelmangan mit Ammoniumsulfat (Muck[6]).

Nicht alle der im Vorstehenden aufgeführten Bildungsweisen des Schwefelwasserstoffs eignen sich zur Darstellung desselben. Abgesehen davon, dass in manchen Fällen das Gas nur langsam und spärlich auftritt, ist es dann meistens auch noch von anderen gasförmigen Zersetzungsproducten begleitet. Am häufigsten, gewöhnlichsten wird das Gas mittelst Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Man erinnere sich, dass Wasserstoffgas resultirt, wenn Eisen (oder Zink) auf verdünnte Schwefelsäure einwirkt:

$$H_2SO_4 + Fe = FeSO_4 + H_2,$$

das Eisen verdrängt den Wasserstoff der Schwefelsäure, es bildet sich Eisensulfat und der Wasserstoff wird frei. Nimmt man anstatt des Eisens Schwefeleisen: FeS, so vereinigen sich der Wasserstoff der Schwefelsäure und der Schwefel des Schwefeleisens im Augenblicke des Freiwerdens (*in statu nascendi*) mit einander zu Schwefelwasserstoff, so resultirt Schwefelwasserstoffgas:

$$H_2SO_4 + FeS = FeSO_4 + H_2S.$$

Alle für die Entwickelung von Wasserstoffgas dienenden Apparate können auch zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas benutzt werden

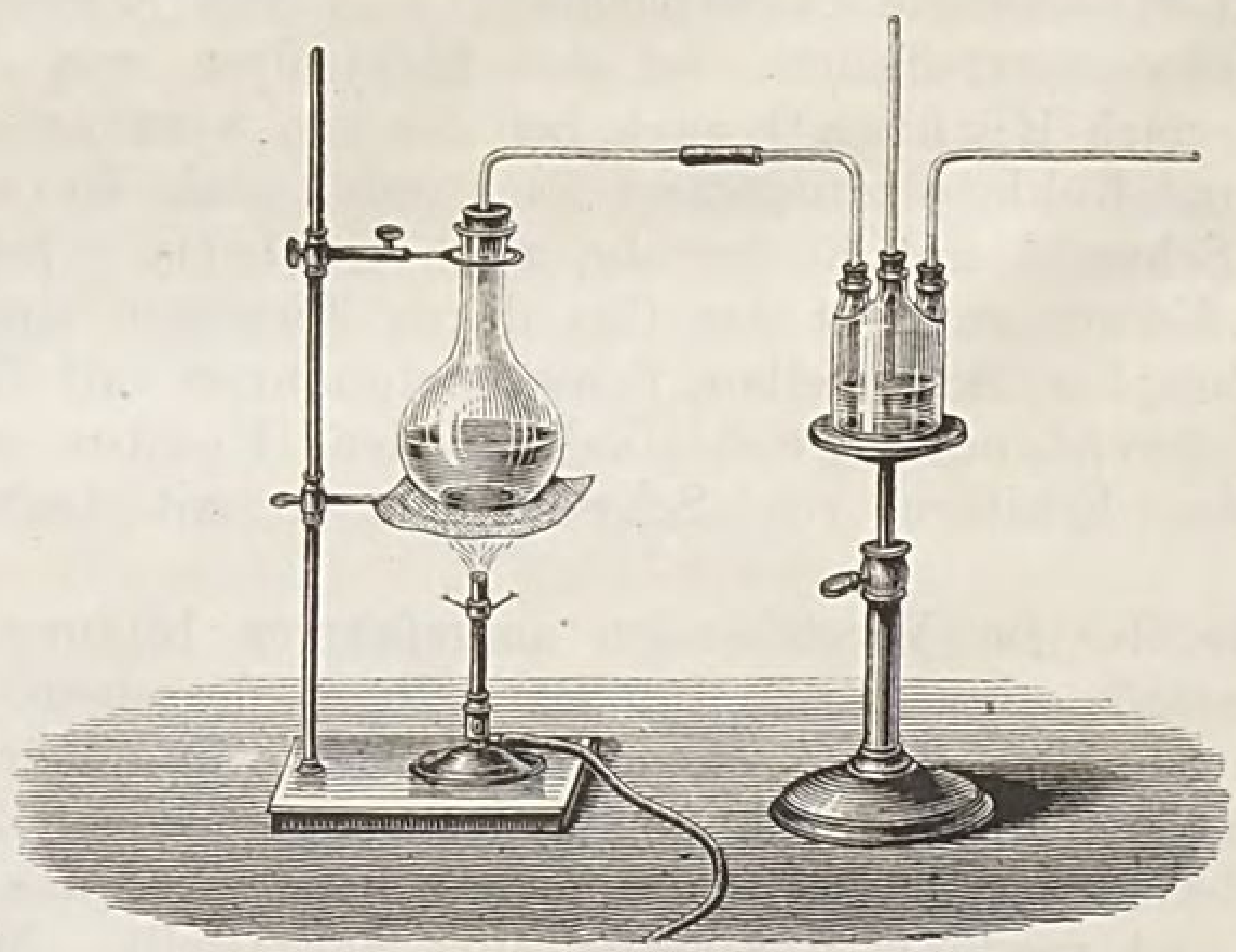
[1]) Chem. News **62**, 117. Dieser Angabe wird von W. Skey widersprochen (Chem. News **27**, 116), aber von Highton nochmals bestätigt (Chem. News **27**, 152). — [2]) J. pr. Chem. 1838, 42. — [3]) Chem. News **24**, 162; Zeitschr. Chem. 1871, 471. — [4]) Ann. chim. phys. (3) **18**, 86. — [5]) Compt. rend. **56**, 797.

[6]) Es entsteht dabei zuerst trithionsaures Ammonium, welches zum Theil unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerfällt:

$$MnS + 2(NH_4)_2SO_4 = MnO + (NH_4)_2S_3O_6 + 2NH_3 + H_2O$$
$$(NH_4)_2S_3O_6 + 2H_2O = (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + H_2S.$$

(Seite 93 u. f.). Man bringt das in erbsengrosse Stücken zerschlagene Schwefeleisen[1]) in die Entwickelungsflasche und giesst die verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. Säure 3 bis 4 Thle. Wasser) hinzu. Oder man gibt auf das Schwefeleisen in der Flasche Wasser und setzt nach und nach concentrirte Schwefelsäure zu, wobei man die Vermischung der Säure mit dem Wasser durch Bewegen der Flasche herbeiführt, — bis lebhafte Gasentwickelung eintritt, was in Folge der stattfindenden Erwärmung sehr bald geschieht. Das Verdünnen der Schwefelsäure ist aus demselben Grunde nothwendig, aus welchem es bei der Entwicklung von Wasserstoffgas nothwendig ist; das Wasser muss das entstehende Eisensalz lösen; concentrirte

Fig. 201.



Schwefelsäure gibt mit Schwefeleisen kein Gas (S. 94). Der Rückstand in der Gasentwickelungsflasche liefert sehr reinen Eisenvitriol.

Anstatt verdünnter Schwefelsäure kann auch Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure: HCl) genommen werden; diese Säure und Schwefeleisen setzen sich zu Eisenchlorür und Schwefelwasserstoff um:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S.$$

Manches Schwefeleisen wird von Salzsäure leichter als von Schwefelsäure angegriffen.

[1]) Um Schwefeleisen für unseren Zweck zu erhalten, werden eiserne Nägel in einem hessischen Tiegel bis zum Weissglühen, oder wenigstens sehr starkem Rothglühen erhitzt und dann wird Stangenschwefel in Stücken nach und nach in solcher Menge darauf geworfen, dass der Inhalt des Tiegels völlig in Fluss kommt, als Zeichen der vollständigen Umwandlung des Eisens in Schwefeleisen. Hierauf giesst man den Inhalt des Tiegels aus, am besten auf Sand, weil er sonst leicht in unzählig viele Tropfen zerstäubt. Man kann auch 3 Thle. Eisenfeilspäne mit 2 Thln. Schwefelpulver mengen und das Gemenge in einem Tiegel zwischen Kohlen erhitzen, wo die chemische Vereinigung der beiden Elemente unter Erglühen sehr leicht erfolgt und das Schwefeleisen als poröse, schwarze Masse erhalten wird. Sind die Eisenfeilspäne sehr fein, so verglimmt das an einer Stelle angezündete Gemenge von selbst durch die ganze Masse hindurch zu Schwefeleisen.

Soll das Schwefelwasserstoffgas über Wasser in der pneumatischen Wanne aufgefangen werden, so wendet man warmes Wasser an, das wenig von dem Gase aufnimmt. Will man es in einen Gasbehälter bringen, was fast nie vorkommt, so füllt man diesen mit Salzwasser, worin das Gas ebenfalls weniger löslich ist, als in Wasser.

Soll das Gas nicht über Wasser aufgefangen, sondern anderweit verwandt werden, so kann man es durch eine Waschflasche gehen lassen, und muss es trocken sein, so leitet man es durch Chlorcalciumröhren (S. 96). Concentrirte Schwefelsäure darf niemals zum Trocknen des Gases angewandt werden, da das Gas durch diese zersetzt wird (vergl. S. 574). Eine sehr zweckmässige Waschflasche für die tägliche Benutzung des Gases in den Laboratorien, und besondere Entwickelungsapparate für diesen Zweck, werden unten besprochen werden. Weil dem zur Darstellung des Schwefelwasserstoffgases dienenden Schwefeleisen meistens etwas Eisen beigemengt ist, so zeigt sich das mittelst desselben entwickelte Gas meistens nicht ganz frei von Wasserstoffgas, was aber für die gewöhnlichen Verwendungen des Gases durchaus nicht schadet. Nach Myers[1]) findet sich auch stets Arsenwasserstoffgas darin, da nach ihm der nascirende Wasserstoff das stets vorhandene Schwefelarsen angreift und damit Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff bildet:

$$As_2S_3 + 6H_2 = 2AsH_3 + 3SH_2.$$

Die Angabe bedarf aber noch der Bestätigung.

Muss das Gas völlig frei sein von Wasserstoffgas, so bereitet man es aus Schwefelantimon (Sb_2S_3, *Antimonium crudum*, *Stibium sulfuratum nigrum* der Apotheken) und Salzsäure. Der Apparat Fig. 201 kann dazu dienen. Man gibt das fein gepulverte Schwefelantimon in die Gasentwickelungsflasche, giesst starke Salzsäure darauf und erwärmt die Flasche mässig, denn in der Kälte findet keine erhebliche Einwirkung statt. Die Waschflasche ist hier durchaus erforderlich, weil beim Erwärmen auch etwas Salzsäuregas sich aus der flüssigen Salzsäure entwickelt. Das Waschwasser hält die Salzsäure zurück.

Die Reaction zwischen Schwefelantimon und Salzsäure ist wie die zwischen Schwefeleisen und Salzsäure:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S,$$

es findet Wechselzersetzung zwischen 1 Mol. Schwefelantimon und 6 Mol. Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) statt. Auf diese Weise bereitetes gewaschenes und dann getrocknetes Schwefelwasserstoffgas kann als rein betrachtet werden.

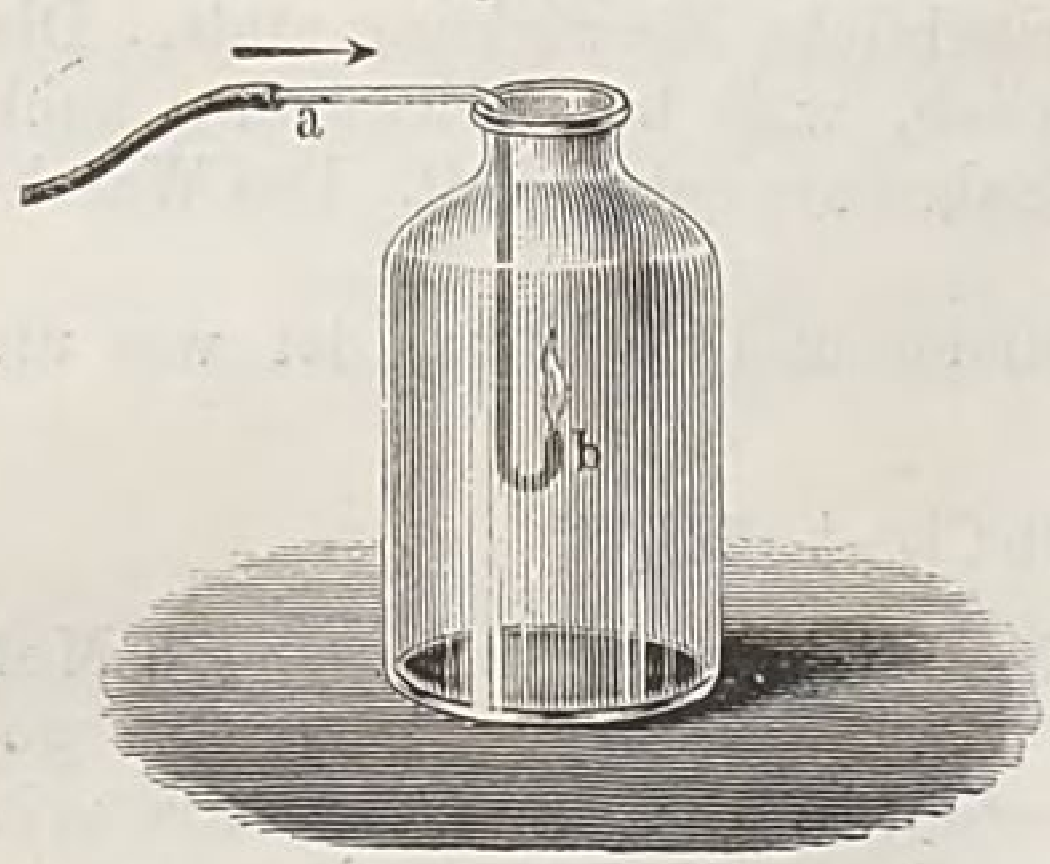
Dass das Schwefelwasserstoffgas farblos ist und höchst widrig riecht, wurde schon oben gesagt. Seine Dichte ist etwas grösser als die der Luft, sie wurde von Gay-Lussac und Thénard zu 1·1912, von Thomson zu 1·1791 gefunden, berechnet ist sie 1·17691. 1 Liter des Gases wiegt bei 0^0 und 0·76 m Druck 1·5223 g. Es röthet Lackmus schwach, wie eine sehr schwache Säure, die Röthung verschwindet an der Luft.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **159**, 127. In höherer Temperatur (bei Siedhitze des Quecksilbers) setzt sich nach ihm umgekehrt Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff zu Wasserstoff und Schwefelarsen um.

Das Gas wirkt höchst nachtheilig, sehr giftig, auf den thierischen Organismus; Vögel starben in einer Luft, welche $^1/_{1500}$ ihres Volumens von dem Gase enthielt, ein Hund in einer Luft, welche $^1/_{800}$ Vol., ein Pferd in einer Luft, welche $^1/_{200}$ Vol. davon enthielt (Faraday, Dupuytren und Thénard). Bei Menschen veranlasst es in geringen Mengen eingeathmet Kopfweh, Appetitlosigkeit, Schwindel, Uebelkeit und Erbrechen, entzündet die Augenlider und bringt Anschwellung derselben hervor. Werden die Betroffenen sogleich an die Luft gebracht und mit kaltem Wasser gewaschen, so kehrt das Bewusstsein nach einigen Minuten wieder zurück, werden sie der Wirkung des Gases längere Zeit ausgesetzt, so tritt der Tod ein. Mitunter haben die von einer Vergiftung Genesenen noch wochenlang an Anfällen von Tobsucht zu leiden. Man muss deshalb Processe, bei denen sich das Gas reichlich entwickelt, stets im Freien vornehmen und sich auch dann noch vor dem Gase hüten. Arbeiter, welche Cloaken zu reinigen haben, sind der Gefahr, durch das Gas erstickt zu werden, nicht selten ausgesetzt. Sie stürzen oft plötzlich unter Starrwerden der Glieder, Augenverdrehen und phantastischen Sinnestäuschungen nieder, erholen sich aber, an die Luft gebracht und mit Wasser besprengt bald wieder. Von einigen wird Alkohol als Gegenmittel empfohlen, indem das Gas die Blutcirculation verlangsamen soll, während Alkohol sie befördert. Nach Hoppe-Seyler wird durch den Schwefelwasserstoff der Sauerstoff des Bluts verdrängt, nach Eulenburg das Blut zersetzt, indem der Eisen- und Natriumgehalt desselben andere Verbindungen eingeht. Wie man sich gegen das Gas schützen resp. es beseitigen, zerstören kann, davon wird unten die Rede sein.

Das Gas ist höchst brennbar. Strömt es aus einer engen Oeffnung aus, z. B. aus einem Gasleitungsrohre, so verbrennt es, angezündet, mit blauer wenig leuchtender Flamme vollständig zu Wasser und schwefliger Säure; wird es aber in einem hohen Cylinder[1]) entzündet oder verbrennt es bei nicht genügendem Zutritt von Luft oder Sauerstoff, so setzt sich Schwefel, äusserst fein zertheilt, an der Wand des Gefässes ab, indem nur der Wasserstoff zu Wasser verbrannt wird. Um dies Verhalten zu zeigen, senkt man die Schwefelwasserstoffflamme in enghalsige mit Luft gefüllte Gefässe, Fig. 202. Zuerst brennt die Flamme ruhig, später, sobald es an Luft mangelt, wird sie matter und grösser und das Gefäss füllt sich mit einem zarten Nebel von fein vertheiltem Schwefel. Ein Gemisch von 2 Volumen Schwefelwasserstoff und 3 Volumen Sauerstoff ist sehr explosiv:

Fig. 202.



$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2.$$

[1]) In diesem Falle erhitzt sich das noch nicht verbrannte Gas stark und es scheidet sich auch durch das Zerfallen desselben in Wasserstoff und Schwefel letzterer aus.

Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur etwa sein dreifaches Volumen von dem Gase auf. Nach Schönfeld[1]) absorbirt 1 Vol. Wasser zwischen 2 bis 43·3° bei t^0 4·3706 — 0·083687 t + 0·0005213 t^2 Volum Schwefelwasserstoffgas. Es werden bei dieser Absorption pro Molecül Schwefelwasserstoff 4750 Wärmeeinheiten entwickelt (Thomsen)[2]). In Alkohol ist das Gas leichter als in Wasser löslich. Nach Carius[3]) absorbirt 1 Vol. desselben zwischen 1 und 22° bei t^0 17·891 — 0·65598 t + 0·00661 t^2 Vol. Gas. Aus diesen Formeln berechnet sich folgende Tabelle:

Temperatur	Absorptionscoefficient für		Temperatur	Absorptionscoefficient für	
	Wasser	Alkohol		Wasser	Alkohol
0°	4·3706	17·891	21	2·8430	7·030
1	4·2874	17·242	22	2·7817	6·659
2	4·2053	16·606	23	2·7215	6·300
3	4·1243	15·983	24	2·6624	5·955
4	4·0442	15·373	25	2·6041	5·625
5	3·9652	14·776	26	2·5470	
6	3·8872	14·193	27	2·4909	
7	3·8102	13·623	28	2·4357	
8	3·7345	13·066	29	2·3819	
9	3·6596	12·523	30	2·3290	
10	3·5858	11·992	31	2·2771	
11	3·5132	11·475	32	2·2262	
12	3·4415	10·971	33	2·1764	
13	3·3708	10·480	34	2·1277	
14	3·3012	10·003	35	2·0799	
15	3·2326	9·539	36	2·0332	
16	3·1651	9·088	37	1·9876	
17	3·0986	8·650	38	1·9430	
18	3·0331	8·225	39	1·8994	
19	2·9687	7·814	40	1·8569	
20	2·9053	7·415			

Die Lösung, welche durch Einleiten des gewaschenen Gases in kaltes destillirtes Wasser bereitet wird, besitzt den Geruch des Gases und wird Schwefelwasserstoffwasser genannt; sie wird in den Laboratorien bei analytischen Versuchen als Reagens sehr häufig benutzt (siehe unten).

Leitet man Schwefelwasserstoff bei — 18° in Weingeist, der so viel Wasser enthält, dass eben kein Ausfrieren des letzteren eintritt, oder in wasserhaltigen Essigäther, so bilden sich nach Wöhler[4]) eisartige, scheinbar octaëdrische Krystalle, die vielleicht ein festes Schwefelwasser-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **93**, 26; **95**, 10. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **94**, 140. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **33**, 125.

stoffhydrat sind. Beim Herausnehmen aus der Kältemischung verschwinden sie unter Aufbrausen, erscheinen aber, falls man den Versuch im geschlossenen Rohr ausführt, beim Abkühlen wieder. Auch flüssiger Schwefelwasserstoff scheint mit Wasser ein festes Hydrat zu bilden.

Durch Druck und Kälte lässt sich das Schwefelwasserstoffgas verflüssigen und bei — 85·5° C. wird es sogar in eine starre weisse krystallinische Masse verwandelt. Faraday[1]) gibt folgende Tabelle für die Tension des verflüssigten Gases:

Temperatur	Atmosphären	Temperatur	Atmosphären
— 70° C.	1·09	— 18·89° C	5·96
— 50	2·00	— 3·33	6·36
— 40	2·86	+ 8·89	13·70
— 31	3·95	+ 11·11	14·6.

Bei 11·11° C. bedarf das Gas also ungefähr eines Druckes von 15 Atmosphären, um verflüssigt zu werden. Nach Regnault siedet das verflüssigte Gas unter gewöhnlichem Druck bei — 61·8°. Es bildet eine sehr dünne Flüssigkeit von sehr stark lichtbrechender Kraft, deren specif. Gew. ungefähr 0·9 ist. Schwefel ist in der Wärme darin löslich und krystallisirt daraus in gelben Warzen. Die Verflüssigung ist am bequemsten mit Hülfe der schwefelreicheren Verbindung des Wasserstoffs, des Wasserstoffsupersulfids, zu zeigen. Diese flüssige Verbindung (siehe dieselbe) zerfällt nämlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit allmälig von selbst in Schwefel und Schwefelwasserstoffgas; erfolgt daher das Zerfallen in einer zugeschmolzenen Röhre, so verdichtet sich das Gas durch den eigenen Druck. Man lässt nach Gorup-Besanez, von dem nicht getrockneten flüssigen Supersulfide in die, wie es Figur 203 und Figur 204 zeigt, oben trichterförmig ausgezogene und gebogene Röhre fliessen und schmilzt dieselbe bei *a* ab. Nach einigen Wochen ist die Zersetzung des Supersulfids beendet, Schwefel, krystallisirt, ausgeschieden und Schwefelwasserstoffgas verdichtet. Taucht man den Schenkel *bc* der Röhre in eine Kältemischung, so destillirt das verflüssigte Gas in diesen über.

Fig. 203.

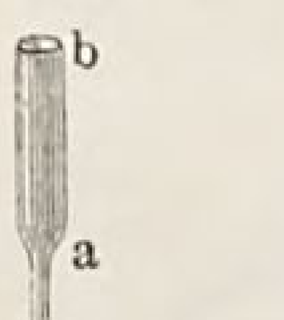
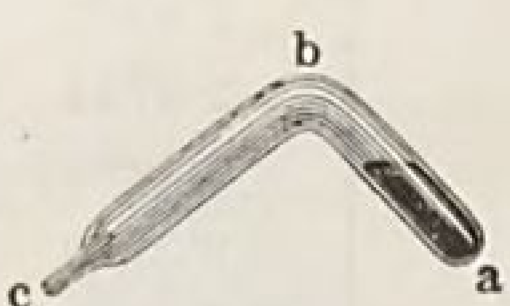


Fig. 204.



Will man das Gas in einer solchen (Faraday'schen) Röhre verdichten, indem man darin Schwefeleisen und Salzsäure auf einander wirken lässt, oder will man es durch eine Pumpe in erkältete Röhren comprimiren, so muss man Sorge tragen, dass es frei sei von Wasserstoffgas, weil dies Gas nicht zu verflüssigen ist. Melsens[2]) lässt das Gas von Holzkohle absorbiren, und erhitzt die gesättigte Kohle in einem knieförmigen Rohr Fig. 204, dessen einer Schenkel *bc* abgekühlt ist. Das entweichende Gas wird dann unter dem eigenen Druck flüssig und verdichtet sich in dem abgekühlten Schenkel (Vgl. S. 285).

Die specifische Wärme des Schwefelwasserstoffgases (für constanten Druck) ist = 0·2423, der mittlere Brechungsquotient für weisses Licht

[1]) Ann. Chem. Pharm. 56, 156. — [2]) Compt. rend. 77, 781.

= 1·000639 [1]). Die Bildungswärme desselben (S, H_2) ist nach Thomsen [2]) pro Molecül 4510 Wärmeeinheiten.

Der Schwefelwasserstoff gehört zu den sehr leicht zersetzbaren Verbindungen. Das Gas zerfällt in seine Bestandtheile, wenn man es durch glühende Röhren leitet. Nach Myers [3]) zersetzt es sich bei dem Siedepunkt des Quecksilbers (360°) noch nicht, bei dem Siedepunkt des Schwefels (440°) reichlich und auch schon bei 400°. Auf gleiche Weise wird das Gas in einer Eudiometerröhre durch elektrische Funken zersetzt.

Der Sauerstoff der Luft oxydirt den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs ziemlich schnell, es entsteht Wasser, Schwefel scheidet sich aus (H_2S und O geben: H_2O und S). Daher wird schwefelwasserstoffhaltige Luft bald wieder von selbst geruchlos und daher trübt sich Schwefelwasserstoffwasser bei der Aufbewahrung in nicht völlig gefüllten Gefässen sehr bald von ausgeschiedenem Schwefel, und wird zuletzt zu reinem, völlig geruchlosem Wasser, wenn die Gefässe nicht gut verschlossen sind oder wenn sie häufig geöffnet werden. Mohr [4]) empfiehlt desshalb das Schwefelwasserstoffwasser unter einer 1 cm dicken Schicht von Petroleum aufzubewahren. Auch Paraffin ist zu demselben Zwecke empfohlen. L. Raab [5]) hat den Einfluss der Aufbewahrung auf die Zersetzung des Schwefelwasserstoffwassers untersucht. Die Menge des vorhandenen Schwefelwasserstoffs wurde durch Titration mit einer Jodlösung von bekanntem Gehalt festgestellt (vgl. S. 448).

Art der Aufbewahrung	10 cbcm Schwefelwasserstoffwasser erforderten			
	am 15. Octbr.	am 3. Novbr.	am 18. Novbr.	
	11·8			cbcm Jodlösung
1. Mit Kork verschlossen in aufrecht stehender Lage:				
a. am Fenster	—	9·2	5·8	
b. im Dunkeln	—	10·4	8·2	
2. Ohne Verschluss [6]) . .	—	0·3	0·01	
3. Unter einer Paraffindecke	—	9·6	—	
4. Mit Kork verschlossen in umgekehrter Lage in Wasser tauchend:				
a. am Fenster	—	10·4	9·1	
b. im Dunkeln	—	11·2	9·8	

[1]) M. Croullebois, Ann. chim. phys. (4) **20**, 136. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533; Pogg. Ann. **140**, 522. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **159**, 124. — [4]) Zeitschr. analyt. Chem. **8**, 113. — [5]) N. Repert. Pharm. **19**, 10. — [6]) In diesem Fall hatte sich, wie schon früher (Herzog) beobachtet, etwas Ammoniumsulfat gebildet.

Eine Lösung von Schwefelwasserstoffgas in einer Mischung von Glycerin und Wasser ist etwas haltbarer als die wässerige Lösung, aber eine solche Mischung absorbirt noch weniger Gas (nur $^6/_{10}$) als reines Wasser.

Sauerstoffverbindungen, welche den Sauerstoff leicht abgeben, zersetzen den Schwefelwasserstoff ebenfalls, indem sie den Wasserstoff oxydiren, so Wasserstoffsuperoxyd, Jodsäure, Bromsäure, salpetrige Säure, Untersalpetersäure, chlorige Säure, unterchlorige Säure, Chromsäure und ähnliche, z. B.:

$$\underbrace{2\,HNO_2}_{\text{Salpetrige Säure}} + H_2S = 2\,H_2O + \underbrace{2\,NO}_{\text{Stickoxyd}} + S$$

$$\underbrace{2\,HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} + 3\,H_2S = 4\,H_2O + \underbrace{2\,NO}_{\text{Stickoxyd}} + 3\,S$$

$$HOCl + H_2S = H_2O + HCl + S.$$

Bringt man ein wenig starke Salpetersäure in eine Flasche, worin sich Schwefelwasserstoffgas befindet, so ist die Oxydation des Wasserstoffs oft von einer schwachen Explosion begleitet, wenn man die Oeffnung der Flasche mit dem Finger verschliesst, um das Entweichen des Gases zu hindern. Eisenoxyd, in Lösungen, tritt ein Dritttheil seines Sauerstoffs an den Wasserstoff ab und es entstehen Eisenoxydullösungen.

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S = 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + S.$$

Jodsaure Alkalien werden durch Schwefelwasserstoff in Jodmetalle verwandelt, unter gleichzeitiger Bildung von etwas Schwefelsäure (siehe Jodkalium). Schweflige Säure zersetzt sich mit Schwefelwasserstoff, indem Pentathionsäure gebildet wird (s. diese). Concentrirte Schwefelsäure bildet mit Schwefelwasserstoff schweflige Säure, Schwefel und Wasser:

$$H_2SO_4 + H_2S = 2\,H_2O + S + SO_2.$$

Chlor, Brom und Jod wirken auf ähnliche Weise zersetzend wie Sauerstoff, aber weit energischer; sie entziehen dem Schwefelwasserstoff den Wasserstoff, indem sie sich mit diesem verbinden ($H_2S + Cl_2 = 2\,HCl + S$; $H_2S + 2\,J = 2\,HJ + S$ u. s. w.). Jod wirkt aber nur auf das Gas bei Anwesenheit von Wasser (vergl. S. 459), Chlor und Brom auch bei Abwesenheit desselben. Daher wird der Geruch nach Schwefelwasserstoff in einem Zimmer augenblicklich zerstört, wenn man ein wenig Chlorgas in demselben verbreitet. Ist Chlor im Ueberschusse vorhanden, so verbindet sich dieser mit dem Schwefel zu Chlorschwefel; bei Gegenwart von Wasser entsteht Schwefelsäure.

In entgegengesetzter Weise wirken Metalle zerlegend auf Schwefelwasserstoff, sie entziehen demselben den Schwefel, verbinden sich mit diesem zu Schwefelmetallen, machen den Wasserstoff frei (z. B. $H_2S + M = MS + H_2$, wenn M ein zweiwerthiges Metall bedeutet). Manche Metalle bewirken die Zerlegung schon bei gewöhnlicher Temperatur, so Silber, Gold, Kupfer. Darauf beruht das Anlaufen der Silber- und Goldwaaren, der Kupfergeschirre, wenn diese von schwefelwasserstoffhaltigen Ausdünstungen getroffen werden (z. B. aus Cloaken und Schwefelwässern). Auf der glänzenden Oberfläche der Metalle entsteht eine dünne Schicht

Schwefelmetall. Je verschiedener die Farbe des entstandenen Schwefelmetalls von der Farbe des Metalls ist, desto mehr fällt die Wirkung des Schwefelwasserstoffs in die Augen. Das Schwefelsilber ist dunkel schwarzbraun, das weisse glänzende Silber wird daher durch den leisesten Hauch, die geringste Spur Schwefelwasserstoff gebräunt, durch mehr geschwärzt. Selbst völlig frische Eier und mit Eiern abgerührte Suppe machen die silbernen Löffel anlaufen. Bei dem Golde ist wegen seiner Farbe das Anlaufen durch eine Spur Schwefelwasserstoff nicht so auffallend, es zeigt sich nur als eine Verdunklung der Farbe.

Man schützt Silberwaaren, plattirte Sachen und dergleichen vor dem Anlaufen, indem man sie mit einer Hülle umgibt, die entweder undurchdringlich ist für Gase oder die den Schwefelwasserstoff zersetzt, also unwirksam macht. Eine für Luft undurchdringliche Hülle bilden Wachspapier, Stearinpapier, Paraffinpapier, das ist mit Wachs, Stearin oder Paraffin getränktes Papier; eine Hülle der zweiten Art ist Papier, welchem man einen Anstrich von mit Bleiweiss vermischtem Kleister gegeben hat. Da Wolle, also auch Tuch, beim Liegen in längerer Zeit bemerkbare Mengen Schwefelwasserstoff ausdünstet, so schwärzen sich Silberwaaren, wenn man sie in Wolle gewickelt aufbewahrt, und so schwärzen sich die Tressen auf gestickten Tuchkleidern, auch wenn man sie mit schützender Umhüllung umgeben hat, und zwar besonders leicht, wenn die Kleider in enge Behälter eingeschlossen sind. In luftigen, vor schwefelwasserstoffhaltigen Ausdünstungen geschützten Räumen wird nämlich die entstehende äusserst geringe Spur Schwefelwasserstoffgas von der Luft leicht weggeführt oder zersetzt. Der durch Anlaufen entstandene Ueberzug auf den Metallen, z. B. auf Silber, lässt sich auf mechanische Weise, durch Putzen mit geschlämmter Kreide oder geschlämmtem Trippel beseitigen; auf chemische Weise, ausserordentlich leicht durch Abreiben mit einem Läppchen entfernen, das mit Cyankaliumlösung befeuchtet ist.

Auch das Quecksilber gehört zu den Metallen, welche den Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen. Man kann zwar Schwefelwasserstoffgas über Quecksilber auffangen, aber allmälig entsteht Schwefelquecksilber und es bleibt Wasserstoffgas zurück.

Manche Metalle wirken nur in höherer Temperatur auf den Schwefelwasserstoff zersetzend, z. B. Zinn und Cadmium. Erhitzt man Zinn in Schwefelwasserstoffgas, so entsteht, unter Licht- und Wärmeentwickelung, Schwefelzinn und der Wasserstoff wird frei (s. unten).

Metalle, deren Sulfurete mit Schwefelwasserstoff sich verbinden können, zerlegen nur die Hälfte des Schwefelwasserstoffs, indem das entstandene Sulfuret (Schwefelmetall) sich mit der anderen Hälfte des Schwefelwasserstoffs vereinigt. So Kalium und Natrium.

$$K + H_2S = KHS + H.$$

Wenn Sauerstoffverbindungen der Metalle mit Schwefelwasserstoff zusammentreffen, so wird die Bildung von Schwefelmetallen erleichtert, durch das Vereinigungsstreben zwischen dem Wasserstoffe des Schwefelwasserstoffs und dem Sauerstoffe der Oxyde. Daher setzen sich die meisten Metalloxyde, auch Metallsäuren, mit Schwefelwasserstoff um zu Schwefelmetall und Wasser, theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils in erhöhter Temperatur. Z. B.:

$$\overset{II}{Me}O + H_2S = \overset{II}{Me}S + H_2O$$
$$\overset{III}{Me_2}O_3 + 3H_2S = \overset{III}{Me_2}S_3 + 3H_2O.$$

Nur die Sauerstoffverbindungen derjenigen Metalle, deren Neigung sich mit Schwefel zu vereinigen sehr gering ist, werden durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt, sondern bleiben unverändert.

Die fragliche Wechselwirkung zwischen Metalloxyden, resp. Metallsäuren, und Schwefelwasserstoff erfolgt auch, wenn Salze der Metalloxyde und Metallsäuren mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, und sie geht in Lösungen der Metalloxydsalze vor in den Fällen, wo die dabei gleichzeitig entstehende Lösung des Säurehydrats nicht zersetzend auf das Schwefelmetall wirkt, wo also das Schwefelmetall und die verdünnte Säure neben einander bestehen können. Beispiele werden dies verdeutlichen.

Leitet man in eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer (von Kupfervitriol) Schwefelwasserstoffgas, oder gibt man zu der Lösung Schwefelwasserstoffwasser, so entstehen durch Umsetzung Schwefelkupfer und Schwefelsäurehydrat (freie Schwefelsäure, wie man zu sagen pflegt):

$$CuSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + CuS.$$

Das Schwefelkupfer scheidet sich als schwarzer Niederschlag aus, das Schwefelsäurehydrat befindet sich in der Flüssigkeit gelöst. Die Zersetzung erfolgt in angegebener Weise, weil die Lösung des Schwefelsäurehydrats (die verdünnte Schwefelsäure) ohne Wirkung ist auf das Schwefelkupfer.

Auf ganz gleiche Weise, wie das Kupfersalz, werden Bleisalze, Quecksilbersalze, Silbersalze und viele andere zersetzt (siehe unten). Auch unlösliche Salze, z. B. phosphorsaures Blei, in Wasser gerührt, zersetzen sich so mit Schwefelwasserstoff.

Leitet man aber in eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol) Schwefelwasserstoffgas, so findet keine Zersetzung statt. Woher diese Verschiedenheit? Erfolgte die Zersetzung dieses Salzes wie die des schwefelsauren Kupfers, so würde Schwefeleisen entstehen und freie Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat) in die Flüssigkeit kommen:

$$FeSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + FeS.$$

Nun geben aber, wie wir wissen, Schwefeleisen und verdünnte Schwefelsäure durch Wechselzersetzung Schwefelwasssserstoff und schwefelsaures Eisenoxydul; — es ist dies ja der Weg zur Darstellung des Schwefelwasserstoffgases (S. 567); — weil also verdünnte Schwefelsäure und Schwefeleisen nicht neben einander bestehen können, so können sie begreiflich auch in unserem Falle nicht entstehen, oder so wird die Bildung von Schwefeleisen mit seiner Zersetzung zusammenfallen [1]). Gibt man nun aber zu der Lösung Ammoniakflüssigkeit oder Kalilauge, welche die Säure neutralisiren, so erfolgt vollständige Ausscheidung des Eisens als Schwefeleisen, vorausgesetzt, dass die Menge des von der Lösung absorbirten Schwefelwasserstoffs ausreichend ist, oder dass man noch Schwefel-

[1]) Wenn die Lösung des Salzes genau neutral ist, so zeigt sich wohl die Entstehung einer Spur von Schwefeleisen durch eine Dunkelfärbung der Flüssigkeit, indem die Spur von Schwefelsäure, welche dadurch in die Flüssigkeit kommt, nicht auf das Schwefelmetall wirken kann, aber die Zersetzung schreitet nicht weiter vor.

wasserstoffgas in die Flüssigkeit leitet. Dasselbe geschieht, alles Eisen wird als Schwefeleisen gefällt, wenn man, anstatt Schwefelwasserstoffgas und Ammoniakflüssigkeit oder Kalilauge, eine Lösung von Schwefelammonium [1]) oder Schwefelkalium anwendet, indem dann nicht freie Säure entstehen kann, sondern nur neutrale Salze sich bilden, nämlich

$$FeSO_4 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SO_4 + FeS.$$

Ist die Säure des Eisensalzes nicht Schwefelsäure, sondern eine so schwache, dass sie im freien Zustande, besonders bei der stattfindenden Verdünnung durch Wasser, nicht zersetzend auf das Schwefeleisen einwirkt, so veranlasst auch Schwefelwasserstoff allein schon die Bildung von Schwefeleisen. Leitet man z. B. in eine Auflösung von essigsaurem Eisenoxydul (man erhält eine solche, indem man die Eisenvitriollösung mit einer Lösung von essigsaurem Natrium vermischt) Schwefelwasserstoffgas, so erfolgt die Ausscheidung von schwarzem Schwefeleisen.

Wie mit Eisenoxydulsalzen verhält es sich mit Kobaltoxydulsalzen, Nickeloxydulsalzen und anderen (siehe unten).

Da die Sulfurete (Schwefelmetalle) der Erdalkalimetalle und der Alkalimetalle durch Säuren eben so wie das Schwefeleisen, aber noch weit leichter und selbst durch die schwächsten Säuren zersetzt werden, so kann natürlich Schwefelwasserstoff auch niemals in den Lösungen von Salzen der alkalischen Erden und Alkalien die Entstehung von Schwefelmetallen veranlassen. Aber selbst, wenn man diese Lösungen mit Ammoniak oder Kali versetzt, um die freiwerdende Säure zu binden oder wenn man in die wässerige Lösung dieser löslichen alkalischen Basen Schwefelwasserstoff leitet, entsteht kein Niederschlag, weil die Sulfurete, welche hier allerdings sich bilden, auflöslich sind. Leitet man z. B. in eine Lösung von essigsaurem Calcium Schwefelwasserstoff, so wird kein Schwefelcalcium gebildet, weil Schwefelcalcium nicht neben freier Essigsäure bestehen kann; gibt man dann Ammoniakflüssigkeit oder Kalilauge hinzu, so entsteht allerdings ein Sulfuret, aber, da es löslich ist, wird es nicht als Niederschlag ausgeschieden.

Die Salze der Metalle, deren Neigung, Schwefelmetalle zu bilden, sehr gering ist, so namentlich der Erdmetalle, verhalten sich eigenthümlich gegen Schwefelwasserstoff. Leitet man z. B. in eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde Schwefelwasserstoffgas, so entsteht kein Schwefelaluminium, es entsteht aber auch nicht, wenn man Ammoniakflüssigkeit zusetzt, oder Schwefelammonium statt des Schwefelwasserstoffs nimmt; der Niederschlag, welcher sich dann ausscheidet, ist Thonerdehydrat, also derselbe Niederschlag, welcher durch Ammoniakflüssigkeit in Thonerdesalzen hervorgebracht wird.

Was im Vorstehenden für die Sauerstoffsalze der Metalle gesagt ist, gilt auch für die Haloidsalze, also für die Chloride, Bromide, Jodide etc. der Metalle. Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Kupferchlorid, so erfolgt Umsetzung zu Schwefelkupfer und Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure):

$$CuCl_2 + H_2S = CuS + 2HCl.$$

[1]) Man erhält diese durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Ammoniakflüssigkeit.

Die Umsetzung erfolgt, weil die Salzsäure in der Verdünnung, wie sie sich in der Flüssigkeit befindet, nicht zersetzend auf Schwefelkupfer einwirkt. Leitet man in eine Lösung von Eisenchlorür Schwefelwasserstoff, so entsteht kein Schwefeleisen, weil dies neben Chlorwasserstoffsäure nicht bestehen kann, von dieser Säure zersetzt wird, wie durch verdünnte Schwefelsäure. So in allen anderen angeführten Fällen.

Man erkennt, dass das besprochene verschiedene Verhalten der Metallsalzlösungen gegen Schwefelwasserstoff, bedingt ist durch Löslichkeit oder Unlöslichkeit der Schwefelmetalle in Wasser, und Zersetzbarkeit oder Nichtzersetzbarkeit durch verdünnte Säuren.

Alle Schwefelmetalle zerfallen nämlich zunächst in zwei Gruppen, in solche, die in Wasser löslich sind, und solche, die in Wasser unlöslich sind. Zu den in Wasser löslichen Schwefelmetallen gehören nur die Sulfurete der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle (Seite 551); sie können nie als Niederschlag erhalten werden. Alle übrigen Schwefelmetalle sind unlöslich in Wasser, also aus Lösungen fällbar.

Die in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle theilen sich wiederum in zwei Gruppen, sie werden entweder durch verdünnte stärkere Säuren nicht zersetzt, oder sie werden dadurch zersetzt. Die stärkeren können deshalb in Flüssigkeiten entstehen, welche von einer stärkeren Säure sauer sind, können aus solchen Flüssigkeiten gefällt werden, die zweiten nicht.

Aus der ersteren dieser beiden Gruppen, den aus sauren Flüssigkeiten fällbaren Schwefelmetallen, lassen sich abermals zwei kleinere Gruppen bilden. Sie sind nämlich entweder Sulfurete (Sulfobasen) oder sie sind Sulfide (Sulfosäuren). In jenem Falle werden sie von Schwefelammonium nicht gelöst, in diesem Falle werden sie davon gelöst, indem lösliche Sulfosalze entstehen (Seite 551).

Die vorstehend besprochene Eintheilung der Schwefelmetalle in verschiedene Gruppen, kann nun selbstverständlich auf die Metalle übertragen, auf die Metalle selbst angewandt werden, das heisst, es lassen sich sämmtliche Metalle, in Lösungen von Verbindungen derselben, nach dem Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, in verschiedene Gruppen theilen. Diese Gruppirung ist begreiflich für die Scheidung der Metalle, für die analytische Chemie, von der grössten Wichtigkeit. Die folgende Uebersicht zeigt die bekannteren Metalle auf diese Weise gruppirt.

I. Metalle, welche selbst aus stark sauren Lösungen, durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt (abgeschieden) werden:

	Farbe des gefällten Schwefelmetalls	
Blei	schwarz	a. Die gefällten Schwefelmetalle sind Sulfurete, sind unlöslich in Schwefelammonium.
Wismuth	schwarzbraun	
Quecksilber	schwarz	
Silber	schwarz	
Kupfer	schwarzbraun	
Cadmium	gelb	
Gold	schwarzbraun	b. Die gefällten Schwefelmetalle sind Sulfide, sind löslich in Schwefelammonium.
Platin	schwarzbraun	
Zinn	blassgelb schwarzbraun	
Antimon	orange	
Arsen	gelb	

II. Metalle, welche nicht aus Lösungen, die von stärkeren Säuren sauer sind, durch Schwefelwasserstoff, aber durch Schwefelammonium [1]) und aus alkalischen Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoff gefällt werden:

Zink	weiss	Die Niederschläge sind Sulfurete, sind unlöslich in Natronlauge. Schwefelmangan leicht löslich in Essigsäure; Schwefeleisen leicht löslich in verdünnter Salzsäure.
Mangan	röthlichweiss	
Thallium	schwarz	
Eisen	schwarz	
Uran [2])	schwarz	
Kobalt	schwarz	
Nickel	schwarzbraun	
Chrom	grünlich	Die Niederschläge sind Chromoxydhydrat und Thonerdehydrat, löslich in Natronlauge.
Aluminium . . .	weiss	

III. Metalle, welche weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium gefällt werden:

Die Alkalimetalle.
Die Erdalkalimetalle [3]).

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium werden nun in der That bei analytischen Versuchen vor allen anderen allgemeinen Reagentien zuerst angewandt, um zu erkennen, ob Metalle der einen oder anderen Gruppe vorhanden sind, und benutzt, um die Metalle in diese Gruppen zu bringen. In einer mit Salzsäure oder einer anderen stärkeren Säure angesäuerten Lösung, worin Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervorbringt, kann kein Metall der ersten Gruppe enthalten sein, hat man also nicht auf Blei, Kupfer Arsen u. s. w. zu rechnen. Umgekehrt hat man in einem, aus solcher Lösung durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlage, nie nach Eisen, Mangan, Zink u. s. w. zu suchen. In einer Lösung, worin weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelammonium eine Fällung erzeugen, können sich nur Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle finden, kann kein Metall der ersten und zweiten Gruppe vorkommen [4]).

[1]) Man gibt das Schwefelammonium nie zu sauren Flüssigkeiten, sondern macht diese erst mit Ammoniak neutral oder alkalisch, dann setzt man das Schwefelammonium hinzu. Man vermeidet auf diese Weise die lästige Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, welche beim Eingiessen von Schwefelammonium in saure Flüssigkeit stattfindet. Es schadet nicht, wenn beim Neutralisiren mit Ammoniak ein Niederschlag entsteht. Auch wenn man in der ersten Gruppe versuchen will, ob der entstandene Niederschlag sich in Schwefelammonium löst, macht man die Flüssigkeit erst mit Ammoniak alkalisch.

[2]) Der Niederschlag hat die Zusammensetzung $(UrO)_2S$ (Uranoxysulfid) und ist in kohlensaurem Ammonium löslich.

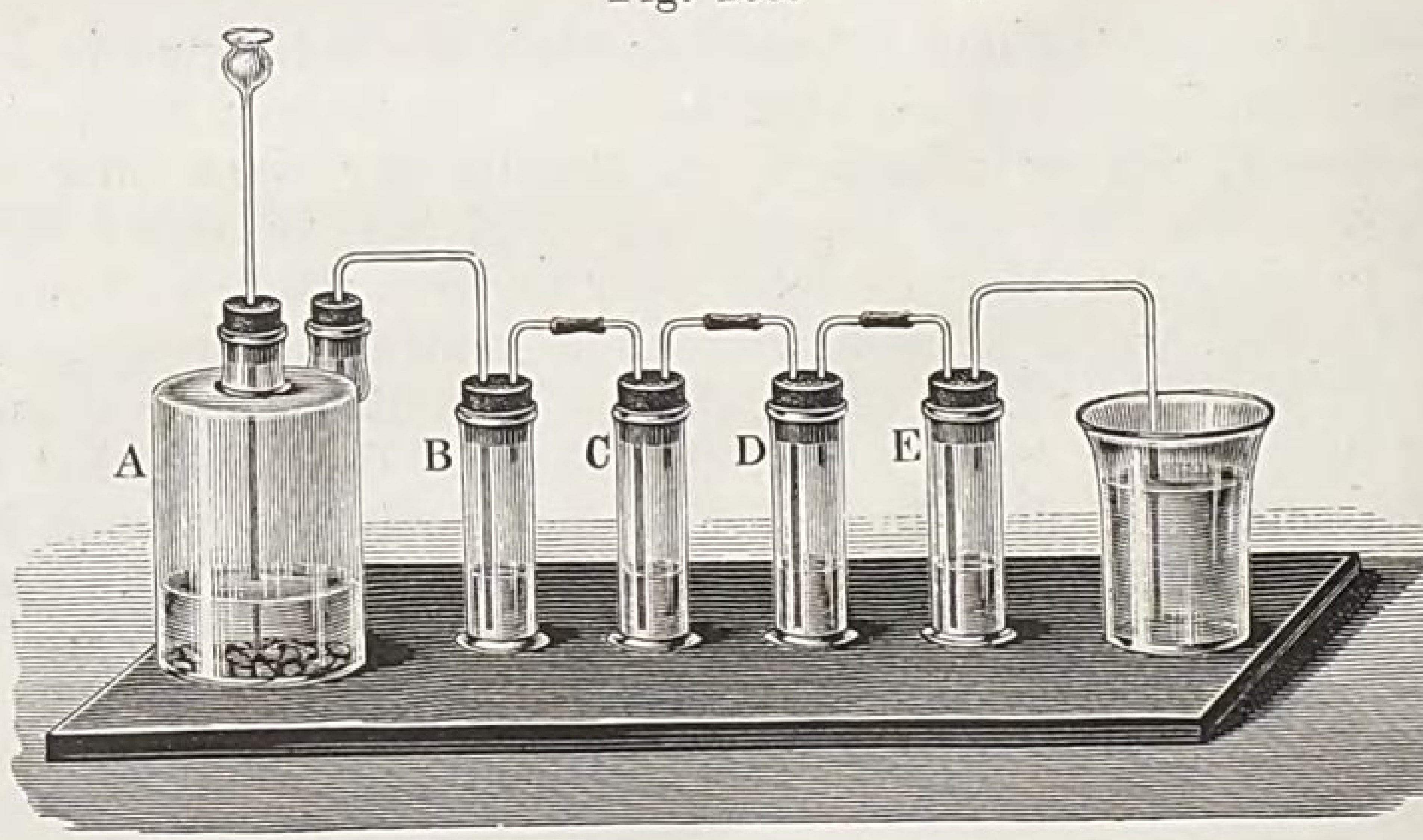
[3]) Ist in einer Lösung neben Erdalkalimetallen Phosphorsäure vorhanden, so werden aus ihr, auf Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium, phosphorsaure alkalische Erden gefällt. Dies muss durchaus beachtet werden, denn dadurch gelangen Erdalkalimetalle in die zweite Gruppe. Man muss daher, nachdem durch Schwefelwasserstoff die Metalle der ersten Gruppe geschieden sind, das Filtrat auf Phosphorsäure prüfen; nur wenn sich diese nicht findet, ist in dem nun durch Schwefelammonium entstehenden Niederschlage kein Calcium, Magnesium u. s. w. zu suchen, sonst muss dies geschehen. Wie die Phosphorsäure zu entfernen, wird bei derselben angegeben werden.

[4]) Es muss hier bemerkt werden, dass allerdings Ausnahmen stattfinden, dass z. B. das Eisen in manchen Verbindungen (z. B. in Cyanverbindungen) und bei Gegenwart mancher organischer Körper nicht durch Schwefelammonium gefällt wird.

Wegen der Unlöslichkeit der Sulfurete und Sulfide der Metalle der ersten Gruppe in sauren Flüssigkeiten und der Sulfurete der zweiten Gruppe der Metalle in neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten sind Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium auch ausgezeichnete Fällungsmittel (Abscheidungsmittel) dieser Metalle. Jede Spur von Quecksilber, Blei, Kupfer, Arsen u. s. w. lässt sich durch Schwefelwasserstoff aus einer Flüssigkeit fortschaffen, und ebenso kann jede Spur von Eisen, Zink u. s. w. aus einer Lösung durch Schwefelammonium entfernt werden.

Die Mehrzahl der gefällten Schwefelmetalle hat eine schwarze oder doch dunkle, schwarzbraune Farbe; einige Schwefelmetalle aber werden mit anderer Farbe gefällt, und es können Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium auch als charakteristische Reagentien für diese Metalle gelten. Ein durch überschüssiges Schwefelwasserstoffgas in saurer Flüssigkeit entstandener orangenfarbener Niederschlag zeigt z. B. immer das Vorhandensein von Antimon an. Ist in einer sauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ein citrongelber Niederschlag entstanden, so ist Cadmium oder

Fig. 205.



Arsen vorhanden. Die Unterscheidung von Schwefelcadmium und Schwefelarsen ist leicht, das erstere wird nicht von Schwefelammonium gelöst, das zweite sehr leicht, ja schon von Ammoniakflüssigkeit.

Um die verschiedenen Farben der Schwefelmetalle und die verschiedene Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Salze in Vorlesungen zu demonstriren, leitet man das Gas durch eine Reihe von Flaschen, Fig. 205, welche Salzlösungen enthalten. In *B* kann man z. B. Kupfervitriol bringen, in *C* Antimonchlorid, in *D* eine angesäuerte und in *E* eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Zinkvitriol.

Es mag darauf aufmerksam gemacht werden, dass die erste Gruppe der Metalle vorzugsweise diejenigen Metalle enthält, deren in Wasser oder sauren Flüssigkeiten lösliche Verbindungen als Gifte auf den Organismus wirken, z. B. Blei, Antimon, Arsen, Quecksilber. Man erkennt deshalb im Allgemeinen das Vorhandensein von sogenannten giftigen Metallen durch Schwefelwasserstoff.

Der Schwefelwasserstoff wird in den Laboratorien für analytische Zwecke, theils in wässeriger Lösung als Schwefelwasserstoffwasser benutzt,

so wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, oder aber als Gas angewandt. In Bezug auf die Benutzung des Schwefelwasserstoffwassers muss man die geringe Löslichkeit des Gases in Wasser berücksichtigen; man muss in das Probirglas eine kleine Menge der zu prüfenden Flüssigkeit geben und dann eine bedeutende Menge von Schwefelwasserstoffwasser hinzusetzen, nicht wie von den Lösungen anderer Reagentien, nur wenige Tropfen.

J. P. Cooke[1]) hat wegen dieser geringen Löslichkeit des Gases vorgeschlagen, Wasser unter Druck damit zu sättigen, und dasselbe in syphonartigen Gefässen aufzubewahren. Wegen der leichten Zersetzbarkeit des Gases erscheint dieser Vorschlag aber als nicht sehr praktisch. Zur Entwickelung des Gases bedient man sich häufig des in Fig. 206 abgebildeten kleinen Apparats, der aus einer Digerirflasche (Kochflasche) und einer gebogenen engen Glasröhre besteht. Man gibt ein Paar erbsengrosse Stücke von Schwefeleisen in die Flasche, giesst etwas Wasser darauf und setzt nach und nach concentrirte Schwefelsäure hinzu, bis die Gasentwickelung beginnt[2]). Die von dem Gase in die Höhe gerissenen Tropfen der Flüssigkeit spritzen bei der gezeichneten Stellung der Flasche gegen die Wand der Flasche, gelangen also nicht in das Gasleitungsrohr. Nach dem Gebrauche giesst man die entstandene Eisenvitriollösung ab (sie kann gesammelt und auf Eisenvitriol verarbeitet werden) und dann spült man das rückständige Schwefeleisen mit Wasser ab; es kann in der Flasche bleiben um wieder benutzt zu werden[3]).

Fig. 206.



Muss das Gas gewaschen werden (es sollte stets geschehen), so bedient man sich dazu der sehr bequemen, in Fig. 207 (a. f. S.) abgebildeten Waschflasche. In dem Korke der weitmündigen Flasche ist eine, ungefähr einen halben Zoll weite, oben und unten offene Glasröhre schräg befestigt und ausserdem das Ableitungsrohr für das Gas. Gibt man in die Flasche so viel Wasser, dass die untere Oeffnung der schrägen Röhre dadurch abgesperrt wird, so ist der Waschapparat zum Gebrauche fertig. Man steckt die Gasleitungsröhre der Gasentbindungsflasche durch die schräge Röhre hindurch, so dass sie bis auf den Boden der Flasche reicht. Die schräge Röhre wirkt zugleich als Sicherheitsröhre, sie verhindert nämlich, dass die Flüssigkeit, von welcher das Gas absorbirt wird, zurücksteigen kann. Ihre Länge muss der Höhe der Flüssigkeitssäule, welche das Gas zu überwinden hat, entsprechend sein. Das Wasser der Flasche ist von Zeit zu Zeit zu erneuern; man hat dazu

1) Chem. News 28, 64.

2) Die Schwefelsäure muss sich für diesen Zweck in einer besonderen Flasche befinden. Beim Eingiessen der Säure in die Gasentwickelungsflasche dringt nämlich Schwefelwasserstoffgas in die Schwefelsäureflasche, die Säure riecht danach, ist für andere Zwecke nicht anwendbar.

3) Nichts wird in den Laboratorien mehr verschwendet, als das Schwefeleisen zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Selbst wenn nur einige Blasen des Gases nöthig sind, wird das Schwefeleisen unzenweis in die Entwickelungsflasche gegeben, und meistens wird auch weit mehr Schwefelsäure zugegossen, als dienlich ist, weil man denkt, viel hilft viel (Otto).

nicht nöthig den Kork abzunehmen, dieser kann entweder gut gedichtet und verkittet sein (mit Firniss und Mennige, oder mit Harzkitt). Aus einer kleinen Woulf'schen Flasche lässt sich ebenfalls ein solcher Waschapparat anfertigen, wie es Fig. 208 zeigt.

Fig. 207.

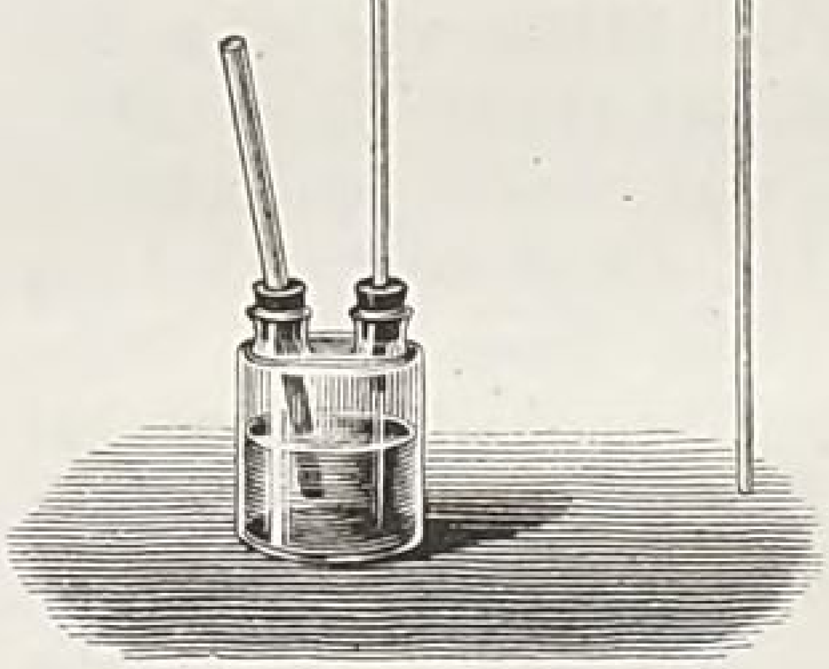
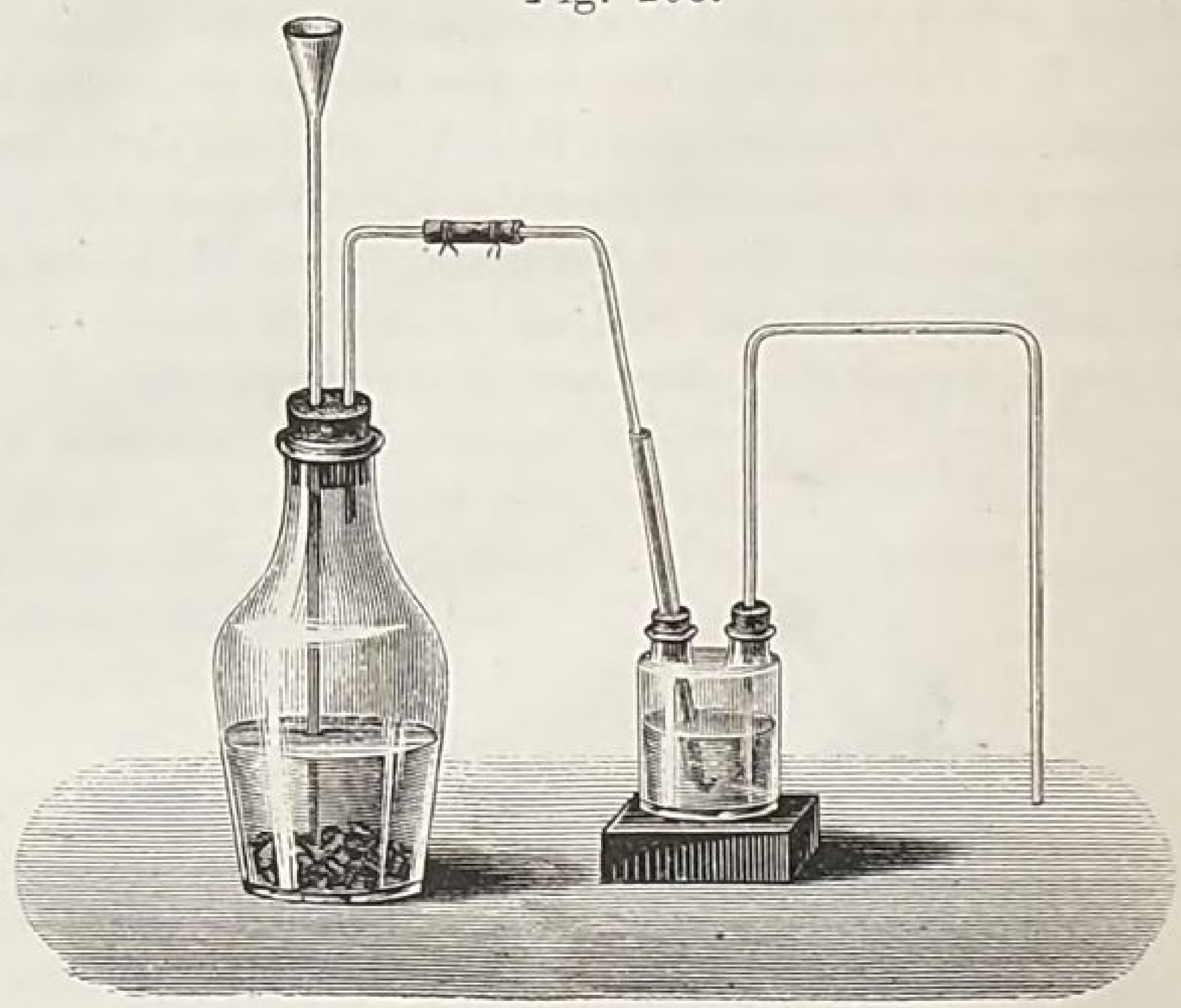
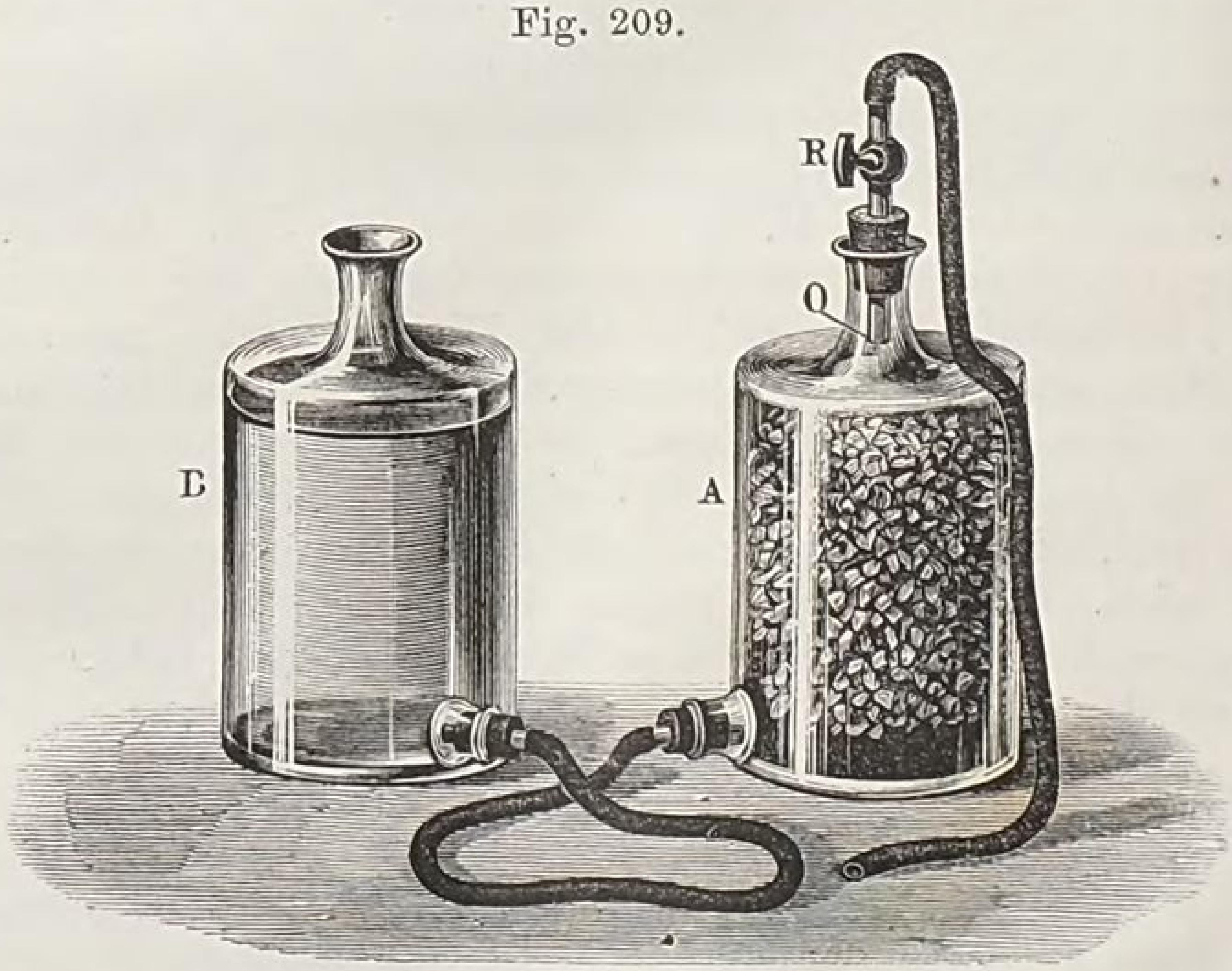


Fig. 208.



Ausserordentlich bequem und Material ersparend sind die sogenannten continuirlichen Gasentwickelungs-Apparate, die Apparate, denen man

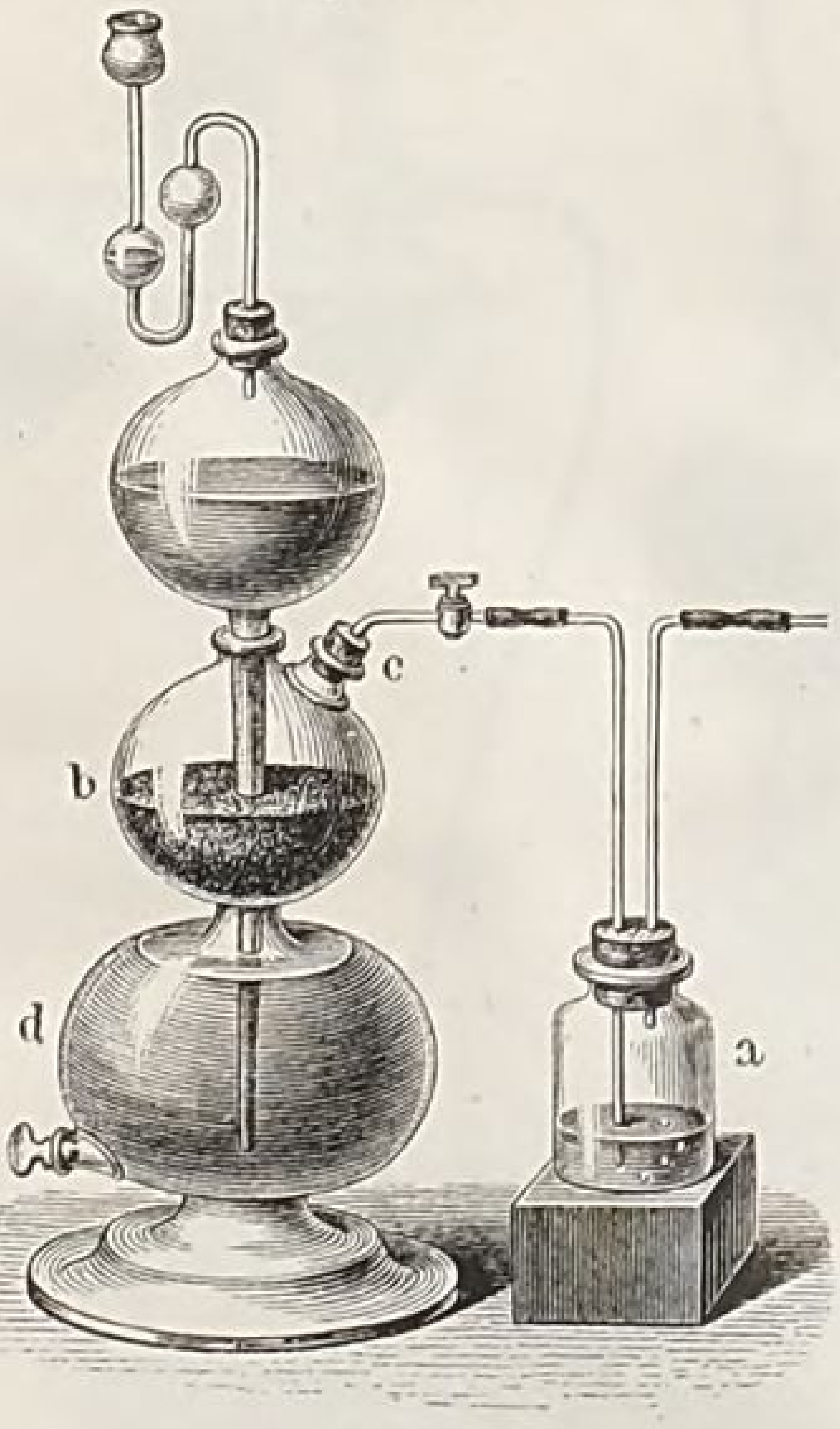
Fig. 209.



das Schwefelwasserstoffgas nach Belieben entnehmen kann. In vielen Laboratorien hat sich der einfache, bei Wasserstoff auf Seite 101 abgebildete und beschriebene Apparat sehr gut bewährt. Er mag hier nochmals eine Stelle finden, Fig. 209. Auf das Bett von Kohlenstücken oder

Porcellanscherben in *A* kommt, selbstverständlich, geschmolzenes Schwefeleisen in Stücken; *B* enthält verdünnte Schwefelsäure, oder besser noch Salzsäure, da Eisenchlorür löslicher ist als schwefelsaures Eisenoxydul. Dass das metallene Hahnrohr *R* durch ein gläsernes Gasleitungsrohr, der Hahn durch einen Quetschhahn ersetzt werden kann, ist schon a. a. O. gesagt worden. Die Kautschukverbindung für den Quetschhahn befindet sich am besten an dem zweiten herabsteigenden Schenkel des Gasleitungsrohres, so dass dieser Schenkel beweglich ist. Er wird in die weite Röhre der vorhin beschriebenen Waschflasche gesteckt. Man hält den Quetschhahn, wenn der Apparat gebraucht werden soll, durch einen kleinen Holzkeil offen, zweckmässiger wendet man einen Schraubenquetschhahn an. Stellt man die Säureflasche *B* höher als die Flasche *A*, so wird der Druck verstärkt.

Fig. 210.



Auch der von Kipp construirte Apparat, Fig. 210, ist sehr zweckmässig. Die Kugel *b* enthält das Schwefeleisen, der kugelförmige Trichter die verdünnte Säure. In *d* sammelt sich allmälig eine concentrirte Lösung von Eisentriol oder Eisenchlorür an, die durch den unten angebrachten Tubulus abgelassen wird (vgl. S. 102).

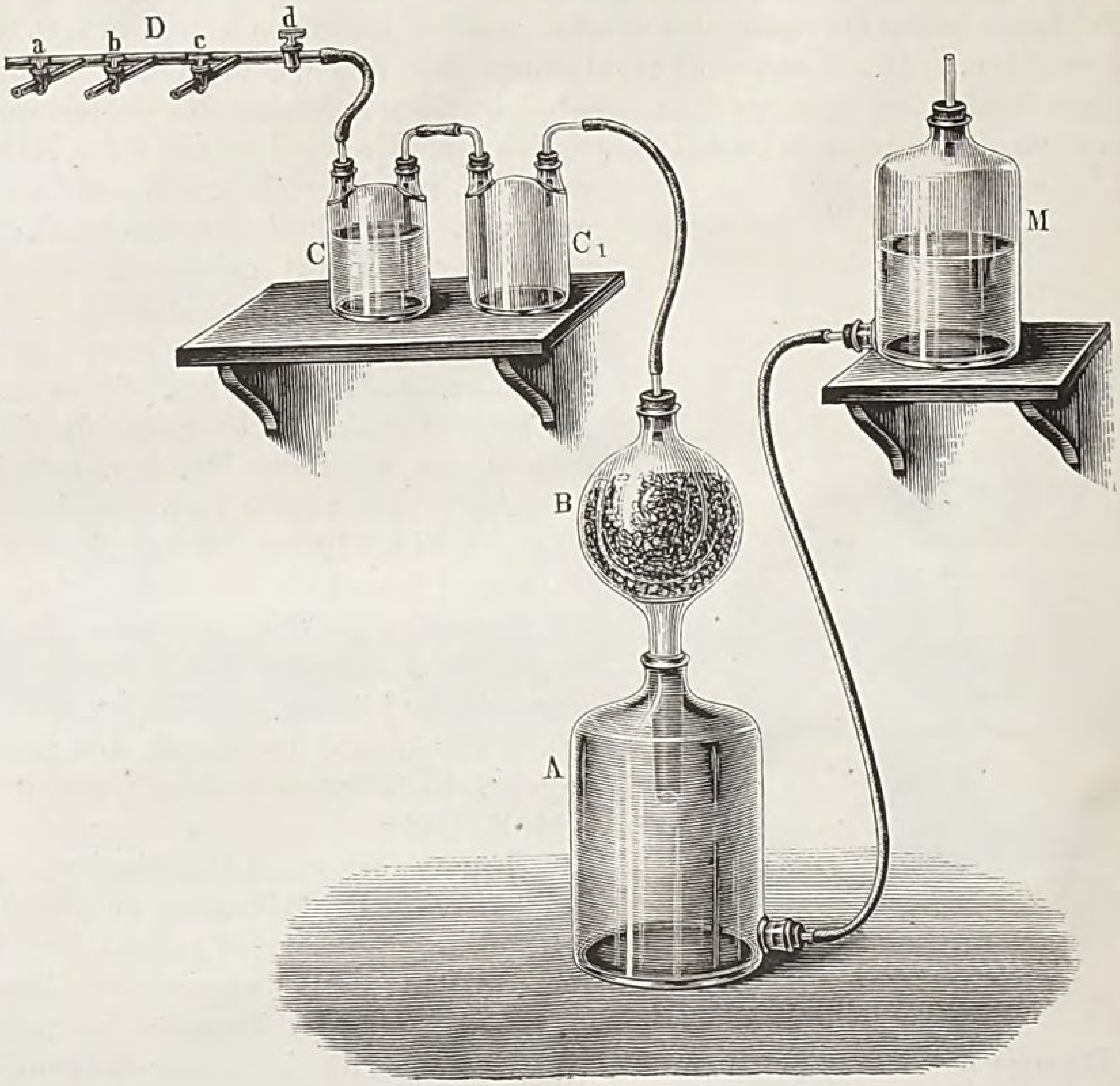
Für grössere Laboratorien, in welchen viele Praktikanten zu gleicher Zeit Schwefelwasserstoff gebrauchen, ist der Fig. 211 (a. f. S.) abgebildete Apparat sehr brauchbar. Derselbe ist zuerst von Brugnatelli construirt und von Fresenius in seiner bekannten qualitativen Analyse (13. Auflage, S. 57) sehr empfohlen worden. Er ist in Fig. 211 etwas modificirt[1]). Das kugelförmige Gefäss *B* enthält das Schwefeleisen, die Flaschen *A* und *M* die verdünnte Säure (1 Vol. Salzsäure, 2 Vol. Wasser). *M* darf nur bis etwa zur Hälfte mit der Säure gefüllt sein. Die Flasche C_1 ist leer, die Flasche *C* enthält Wasser, durch welches das sich entwickelnde Gas gewaschen wird. Oeffnet man den Hahn *d* und dann einen der Hähne *a*, *b*, *c*, so tritt die Säure aus der hoch gestellten Flasche *M* zu dem Schwefeleisen und die Entwickelung beginnt. Beim Schliessen der Hähne wird die Säure wieder in *M* zurückgedrückt, und zwar sammelt sich die specifische schwere Salzlösung am Boden des Gefässes *A* an und es tritt, wenn die Hähne von Neuem geöffnet werden, frische Säure zu dem Schwefeleisen. Auch bei andauernder Entwickelung sinkt die Salzlösung zu Boden und es tritt frische Säure hinzu, daher ist die Entwickelung sehr gleichförmig.

Man erkennt leicht, dass diesen Apparat viele Praktikanten zu gleicher Zeit benutzen können, da man an das Bleirohr *D* eine ganze Reihe von Hähnen (Messinghähne) anbringen kann.

[1]) In dieser Form wird er im Universitätslaboratorium zu Marburg angewandt.

Ein anderer zu demselben Zweck dienender Apparat ist kürzlich von Pebal[1]) angegeben worden. Derselbe soll gänzlich verhindern, dass

Fig. 211.

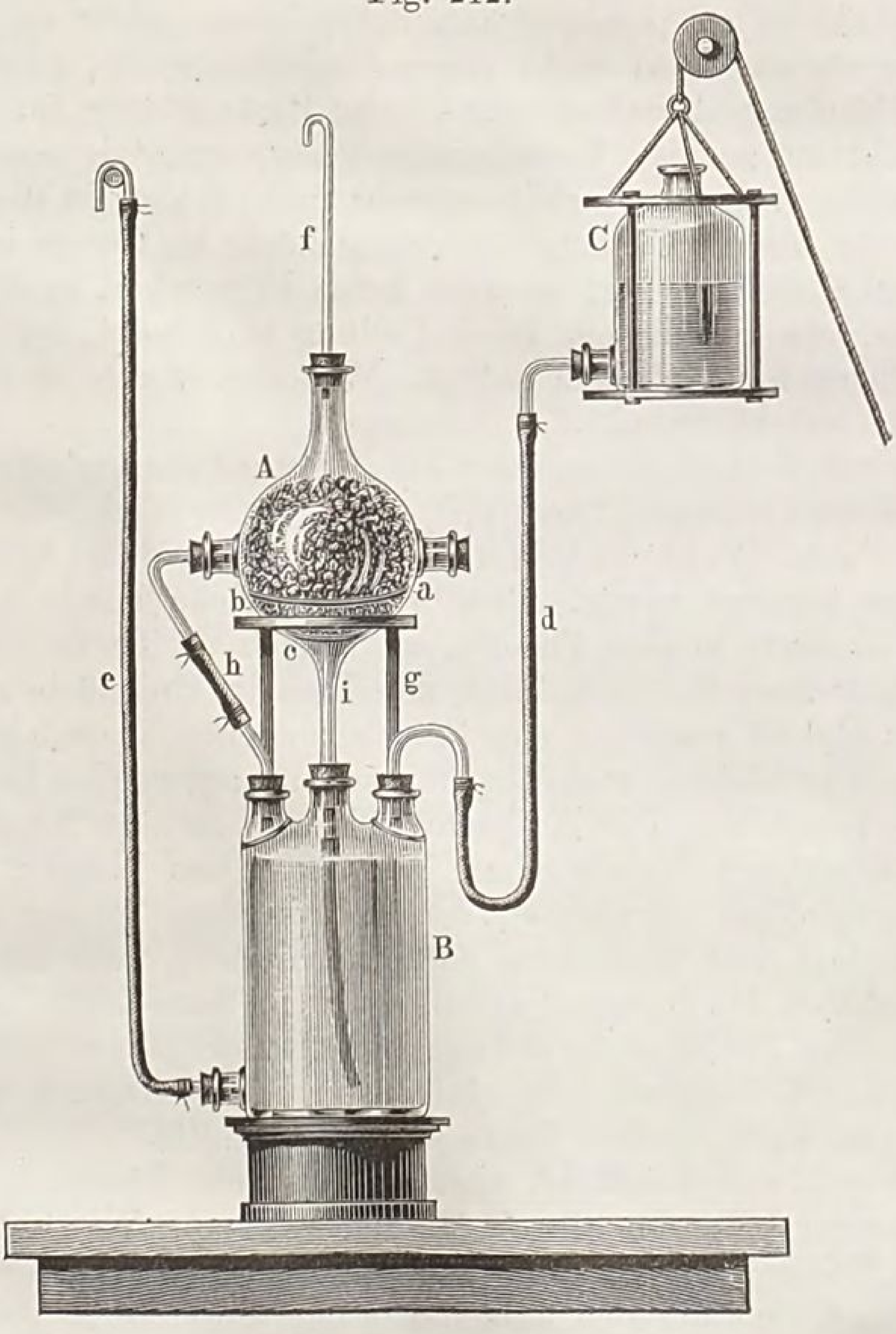


schon gebrauchte Säure, resp. gebildete Salzlösung zu dem Schwefeleisen gelangen kann. Er ist in Fig. 212 abgebildet und durch die Zeichnung hinlänglich klar. In *A* befindet sich bei *c* eine dicke durchlöcherte Kautschuckplatte, auf dieser eine Schicht von grobem Glaspulver und darüber eine dünne, nicht durchlöcherte Kautschukplatte, die die Wand der Kugel beinahe erreicht. Auf dieser Kautschukplatte liegt das Schwefeleisen. Die schwere Kugel selbst wird von einem hölzernen Dreifuss *g* getragen, dessen Füsse auf der Flasche *B* stehen. Hat sich am Boden von *B* und in *i* eine Salzlösung angesammelt, so steht die Flüssigkeitssäule in *i* wegen ihres grösseren specifischen Gewichts tiefer als in *h*, so dass, wenn man aus *f* langsam Gas ausströmen lässt, frische Säure durch *h* einfliesst. Ist schliesslich die Flasche *B* mit Salzlösung gefüllt, so entleert man sie durch das Rohr *e*. Ist das Schwefeleisen in *A* zur Hälfte verbraucht, so muss die Kugel wieder gefüllt werden.

[1]) Privatmittheilung.

Es sind auch mehrfach andere Substanzen zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff vorgeschlagen worden. Uebergiesst man Bleiganz (natürliches Schwefelblei) mit verdünnter Salzsäure, so findet keine Einwirkung statt, bringt man aber metallisches Zink hinzu, so entwickelt sich, indem bei Berührung beider Substanzen ein galvanischer Strom entsteht, sogleich Schwefelwasserstoff. Auf dieses Princip hat W. Skey[1]) einen Apparat gegründet. In demselben befindet sich ein grösseres Stück Bleiglanz und ein grösseres Stück amalgamirten Zinks, die sich innerhalb des Apparates nicht berühren und von denen Drähte durch den Kork des

Fig. 212.



Apparates hindurchgehen, die hier vermittelst geeigneter Verbindungsschrauben mit einander in Contact gebracht werden können. Der Apparat ist mit Salzsäure, die mit ihrem 20fachen Volum Wasser verdünnt ist, gefüllt. Verbindet man nun die beiden Drähte mit einander, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff und unterbricht man die Verbindung, so hört die Entwickelung sogleich auf, falls das Zink gut amalgamirt war. Das sich entwickelnde Gas enthält nur wenig Wasserstoff und nur Spuren von Salz-

[1]) Chem. News, 27, 161; Dingl. polyt. J. 208, 236.

säure. Galletly[1]) schlägt vor, das Gas durch Erhitzen von Paraffin mit Schwefel zu entwickeln. Die Stärke der Entwickelung kann nach ihm durch das Erhitzen beliebig geregelt werden und beim Erkalten hört die Entwickelung sogleich auf.

Bei der Verwendung des Schwefelwasserstoffgases in den Laboratorien wird in mehrfacher Hinsicht oft gefehlt. Man nimmt das Gasleitungsrohr, durch welches das Gas in die Flüssigkeit tritt, zu weit, man lässt die Flüssigkeit nicht eine hinreichend hohe Säule bilden und verdünnt sie nicht stark genug, wenn sie eine zu fällende Metallsalzlösung ist. In je kleineren Blasen das Gas die Flüssigkeit durchströmt und eine je höhere Flüssigkeitssäule es zu passiren hat, desto besser wirkt es, desto besser wird es ausgenutzt. Also recht enges Gasleitungsrohr, oder wenigstens recht enge Mündung desselben, enge, hohe Bechergläser für die Flüssigkeit und nicht zu geringe Verdünnung dieser, wenn sie eine zu fällende ist. Man tauche auch das Gasleitungsrohr nicht früher in die zu fällende Flüssigkeit, als bis die Gasentwickelung gehörig im Gange ist, und man senke es nur allmälig tiefer, so dass keine Flüssigkeit in das Rohr eindringen kann, also in diesem keine Fällung stattfindet, im Inneren desselben kein Schwefelmetall sich anlegt. Was sich aussen an das Rohr anlegt, ist leicht zu entfernen.

In früherer Zeit war, anstatt des Schwefelwasserstoffwassers, eine schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit sehr gebräuchlich, die den Namen Hahnemann'sche Weinprobe (*Aqua sulfurata acidula*) führte und auf folgende Weise bereitet wurde. Man brachte gleiche Theile Kalkschwefelleber und Weinsäure in eine Flasche, worin sich 64 Theile kaltes Wasser befanden, schüttelte anhaltend durch und liess das Ungelöste sich absetzen. Die klare Flüssigkeit wurde in eine Flasche gegeben, in welche doppelt so viel Weinsäure geschüttet war, als man schon angewendet hatte, und die Flasche gut verkorkt. Die Kalkschwefelleber enthält Schwefelcalcium; beim Zusammentreffen derselben mit Weinsäure und Wasser, wird daraus Schwefelwasserstoffgas entwickelt, das sich in dem Wasser auflöst. Der nachherige Zusatz von Weinsäure sollte verhindern, dass andere, als giftige Metalle durch das Reagens gefällt wurden (Seite 580). Jetzt wendet man zu demselben Zwecke Schwefelwasserstoffwasser an, säuert aber zuvor die zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Salzsäure an, wenn sie nicht schon von einer starken Säure sauer sein sollte.

Der Schwefelwasserstoff ist eine zweibasische Säure, es lassen sich also beide Wasserstoffatome durch Metall ersetzen. Wir haben demnach die Salze $MeHS$ und Me_2S, wenn Me ein einwerthiges Metall bedeutet. Wie wir schon früher gesehen haben, werden die ersteren Salze, also die sauren Salze Sulfhydrate, die letzteren oder neutralen Schwefelmetalle (Sulfurete oder Sulfide) genannt. Es ist also $NaHS$ Natriumsulfhydrat, $(NH_4)HS$ Ammoniumsulfhydrat, Na_2S Schwefelnatrium, $(NH_4)_2S$ Schwefelammonium. Die neutralen Salze sind aber nur in festem Zustand oder in concentrirter wässeriger Lösung beständig (vergl. S. 511), in verdünnter zerfallen sie in Sulfhydrate und Hydroxyde und zwar um so vollständiger, je verdünnter die Lösung ist:

$$Na_2S + H_2O = NaHS + NaOH.$$

[1]) Vergl. S. 567.

Dies ist einerseits von Thomsen[1]) durch die Neutralisationswärme des Schwefelwasserstoffs, andererseits von Kolbe[2]) durch Einwirkung von Jodäthyl auf verdünnte Lösungen von Schwefelnatrium nachgewiesen. Lässt man auf 1 Mol. Schwefelwasserstoff in verdünnter wässeriger Lösung a Molecül Natriumhydroxyd, ebenfalls in verdünnter Lösung, einwirken, so ist die entwickelte Wärmemenge, wenn

$a = {}^1/_2$, 3900 Wärmeeinheiten
$a =$ 1, 7700 „
$a =$ 2, 7800 „

Wenn also 1 Mol. Natriumhydroxyd mit 1 Mol. Schwefelwasserstoff zusammenkommt, so tritt das Maximum der Wärmeentwickelung ein. Nun hat sich aber bei Thomsen's zahlreichen Untersuchungen im Allgemeinen herausgestellt, dass die Wärmeentwickelung bei der Neutralisation überhaupt sehr nahe proportional der Säuremenge ist, bis diese 1, $^1/_2$, $^1/_3$ oder $^1/_4$ Mol. beträgt, je nachdem die Säure ein-, zwei-, drei- oder vierbasisch ist. Danach ist also die Schwefelwasserstoffsäure unter den angegebenen Versuchsbedingungen, d. h. in sehr verdünnter wässeriger Lösung, einbasisch: H(SH). Kolbe liess durch Müller auf Lösungen von Schwefelnatrium von verschiedener Concentration Jodäthyl einwirken. Schwefelnatrium und Jodäthyl geben Schwefeläthyl und Jodnatrium:

$$Na_2S + 2C_2H_5J = (C_2H_5)_2S + 2NaJ.$$

Natriumsulfhydrat und Jodäthyl, Mercaptan und Schwefeläthyl:

$$HNaS + C_2H_5J = H.C_2H_5S + NaJ.$$

Es bildete sich nun desto mehr Schwefeläthyl, je concentrirter die Lösung war, und desto mehr Mercaptan, je verdünnter sie war. Es war also mit zunehmender Verdünnung im oben angegebenen Sinne Schwefelnatrium in Sulfhydrat und Hydroxyd zerfallen. Berthelot[3]) hat die Neutralisationswärme des Schwefelwasserstoffs bei einer Reihe von Basen untersucht. Er brachte stets die zur Bildung von neutralem Salze (Me_2S) nöthigen Mengen zusammen, wodurch aber dennoch bei den löslichen Schwefelmetallen nach dem Vorhergehenden nur die bei der Bildung von Sulfhydrat entwickelte Wärmemenge bestimmt ist:

				Wärmeeinheiten
$2NaOH$	$+ H_2S$	geben		7 700
$2NH_3$	+	„	„	6 200
$Ba(OH)_2$	+	„	„	7 800
$Mn(OH)_2$	+	„	„	10 200
$Fe(OH)_2$	+	„	„	14 600
$Zn(OH)_2$	+	„	„	19 200
$Pb(OH)_2$	+	„	„	26 600
$Cu(OH)_2$	+	„	„	31 600
HgO	+	„	„	48 700
Ag_2O	+	„	„	55 800

[1]) Pogg. Ann. **140**, 497. — [2]) J. pr. Chem. (2) **4**, 412. — [3]) Compt. rend. **78**, 1175, 1247.

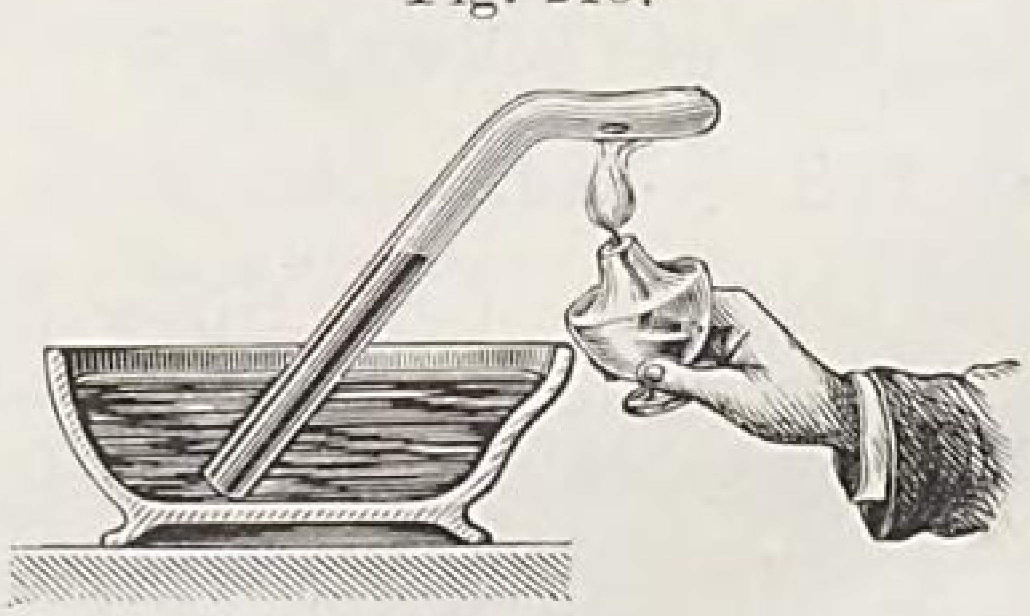
Der Schwefelwasserstoff ist seiner Zusammensetzung und seinem chemischen Verhalten nach als das Analogon von Wasser zu betrachten; er nimmt unter den Schwefelverbindungen dieselbe Stelle ein, welche das Wasser unter den Sauerstoffverbindungen einnimmt. Den Sulfhydraten und Schwefelmetallen entsprechen die Hydroxyde und Oxyde:

Natriumhydroxyd	Na OH,	Natriumsulfhydrat	Na SH
Natriumoxyd	Na_2O,	Natriumsulfid	Na_2S.

Ebenso wie Natriumsulfid leicht in Sulfhydrat übergeht, nimmt, wie wir früher gesehen, Na_2O Wasser auf und bildet Hydroxyde. Nur ist die saure Natur des Schwefelwasserstoffs ausgeprägter als die des Wassers, er gibt mit Metalloxyden, wie wir gesehen haben, leicht Schwefelmetall und Wasser, wie die Chlorwasserstoffsäure Chlormetall und Wasser, und blaues Lackmuspapier wird von ihm, wenn auch nur schwach, geröthet.

Die Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffs kann man bestimmen, indem man in einem bestimmten abgesperrten Volum des Gases eine Platinspirale durch den galvanischen Strom rothglühend macht oder ein Stück Zinn in demselben mit der Spiritus- oder Gaslampe erhitzt. Im letzteren Fall lässt man das reine trockne Gas über Quecksilber in eine gekrümmte Röhre treten, in deren oberem Theil sich das Zinn befindet. Fig. 213 zeigt die ganze Vorrichtung. Das Zinn verbindet sich mit dem Schwefel, oder es scheidet sich, falls man eine glühende Platinspirale angewandt hat, freier Schwefel ab und der Wasserstoff wird frei. Dabei bleibt das Volum des Gases aber völlig unverändert, es ist also in 1 Vol. Schwefelwasserstoff auch 1 Vol. Wasserstoffgas enthalten. Das specifische Gewicht des Schwefelwasserstoffs ist nun von Thomson zu 1·1791 gefunden worden, zieht man von diesem Gewichte das Gewicht von 1 Vol. Wasserstoffgas ab, so bleibt 1·10984, d. h. nahezu $^1/_2$ Vol. Schwefeldampf $\left(\frac{2·2153}{2} = 1·10765\right)$. Der Schwefelwasserstoff besteht daher aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Schwefeldampf und es tritt bei der Vereinigung beider (wie bei der Bildung von Wasser S. 147) Contraction von 3 Mol. auf 2 Mol. ein. Die theoretische Dichte des Gases ergibt sich aus der Rechnung:

Fig. 213.



2 Vol. Wasserstoff	= 0·13852
1 Vol. Schwefeldampf . . .	= 2·2153
2 Vol. Schwefelwasserstoff .	= 2·35382
1 Vol. oder specif. Gewicht	= 1·17691.

Eine mit dieser fast identischen Zahl ergibt sich aus dem Moleculargewicht nach der Gleichung:

$$2 : 0·06926 = 33·98 : x;\ x = 1·1767.$$

Zur Erkennung und Bestimmung des Schwefelwasserstoffs. — Der Geruch des Schwefelwasserstoffs ist so charakteristisch und bei so kleinen Mengen wahrnehmbar, dass man in der Regel durch ihn das Vorhandensein des Schwefelwasserstoffs zu erkennen vermag. Bringt man einen Papierstreifen, der mit einer alkalischen Bleizuckerlösung getränkt ist (Lösung von essigsaurem Blei, der Natronlauge zugegeben ist, bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat), in eine Luft, die auch nur eine Spur Schwefelwasserstoffgas enthält, so wird das Papier gebräunt oder geschwärzt, in Folge der Bildung von Schwefelblei. Leitet man ferner schwefelwasserstoffhaltiges Gas durch eine alkalisch gemachte Lösung von Nitroprussid-Natrium ($Fe(CN)_5(NO)Na_2 + 2H_2O$), so färbt sich diese prächtig violett. Selbstverständlich werden diese Reactionen mit Lösungen des Schwefelwasserstoffgases erhalten, sie färben das Bleizuckerpapier und die Nitroprussidlösung. Lässt man schwefelwasserstoffhaltige Luft durch verdünnte Natronlauge gehen, so wird der Schwefelwasserstoff zurückgehalten, indem Schwefelnatrium entsteht; die Flüssigkeit gibt dann ebenfalls die Reactionen.

Nimmt man, anstatt der Natronlauge, eine alkalische Bleisalzlösung oder ammoniakalische Silbersalzlösung, so entstehen dunkle Niederschläge von Schwefelblei oder Schwefelsilber. Schüttelt man ein Wasser, das nach Schwefelwasserstoff riecht, oder die Reactionen auf Schwefelwasserstoff gibt (z. B. ein natürliches Schwefelwasser), mit fein zertheiltem (gefälltem) Silber und zeigt es auch dann noch die Reactionen, so rühren diese nun von alkalischen Sulfureten (Schwefelkalium, Schwefelnatrium, Schwefelcalcium u. s. w.) her. Schwefelwasserstoff wird nämlich durch metallisches Silber zerlegt, auf die fraglichen Sulfurete wirkt das Silber nicht. Man muss sich hierbei erinnern, dass aus den alkalischen Sulfureten durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft Unterschwefligsäure-Salze entstehen, die Flasche, in welcher man das Wasser mit Silber behandelt, darf daher nicht Luft enthalten, sie muss ganz gefüllt sein. — Leitet man anhaltend Wasserstoffgas durch ein Schwefelwasser, so wird nach und nach das absorbirte freie Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben; das weggehende Gas gibt die Reactionen auf Schwefelwasserstoff, fällt z. B. ammoniakalische Silbersalzlösung braunschwarz. Zeigt das Wasser dann noch die Reactionen auf Schwefelwasserstoff, so ist in demselben ein Sulfhydrat vorhanden. In diesem Fall versetzt man mit einer neutralen Lösung von schwefelsaurem Mangan, wodurch Schwefelmangan fällt und Schwefelwasserstoff frei wird:

$$2NaSH + MnSO_4 = MnS + Na_2SO_4 + H_2S.$$

Beim Erwärmen entweicht dann letzteres Gas.

Zur quantitativen Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases in einem Gasgemenge entzieht man diesem das Gas durch eine Braunsteinkugel oder eine solche von phosphorsaurem Blei. Erstere wird wie für die Absorption des Schwefligsäuregases (Bunsen, vergl. bei schwefliger Säure) bereitet, letztere, indem man aus 2 Gewichtsthln. gefälltem phosphorsauren Blei und 3 Gewichtsthln. gebranntem Gyps mit Wasser einen Brei macht, diesen in die mit etwas Oel ausgestrichene Kugelform um den eingefestigten Platindraht presst, trocknet und bei 100^0 mit concentrirter Phosphor-

säure tränkt (Ludwig)[1]. Das Verfahren ist natürlich nur anwendbar, wenn nicht zu kleine Mengen von Schwefelwasserstoff vorhanden sind. Beim Vorkommen sehr kleiner Mengen des Gases in einem Gasgemenge, muss man, mittelst eines Aspirators, zu messende Mengen durch ammoniakalische Silbersalzlösung gehen lassen und aus der Menge des entstandenen Schwefelsilbers die Menge des Schwefelwasserstoffs berechnen: 248 Thle. Schwefelsilber (Ag_2S) entsprechen 34 Thln. Schwefelwasserstoff.

In einer wässerigen Lösung kann der Schwefelwasserstoff ebenfalls durch Silberlösung oder eine andere geeignete Metallsalzlösung quantitativ bestimmt werden. Fresenius empfiehlt eine Lösung von Chlorcadmium. Der entstandene gelbe Niederschlag von Schwefelcadmium wird gewogen und aus ihm die Menge des Schwefelwasserstoffs berechnet: 144 Schwefelcadmium (CdS) entsprechen 34 Schwefelwasserstoff (H_2S). Noch sicherer ist es, das erhaltene Schwefelmetall durch Salpetersäure zu oxydiren, die Menge der Schwefelsäure zu bestimmen und daraus die Menge des Schwefelwasserstoffs zu berechnen: 233 schwefelsaures Barium ($BaSO_4$) entsprechen 34 Schwefelwasserstoff (H_2S).

Am bequemsten und genauesten wird der Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung, in Schwefelwasserstoffwasser, maassanalytisch (volumetrisch) bestimmt; es sind dazu sehr verschiedene Wege in Vorschlag gebracht worden. Dupasquier benutzte eine weingeistige Jodlösung, an deren Stelle jetzt eine Lösung von Jod in Jodkaliumlösung getreten ist. Jod und Schwefelwasserstoff zersetzen sich in verdünnter Lösung, wie wir früher gesehen haben, in Schwefel und Jodwasserstoff:

$$H_2S + J_2 = S + 2HJ.$$

Mischt man der zu prüfenden Schwefelwasserstofflösung, welche sehr verdünnt sein muss (sie darf nach Bunsen höchstens 0·04 Procent SH_2 enthalten), etwas Stärkelösung zu, so zeigt sich das Ende der Zersetzung beim Zugeben der Jodlösung durch eintretende Bläuung. Wendet man nun eine Jodlösung von bestimmtem Gehalte an, so ergibt sich die Menge des Schwefelwasserstoffs aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung. Bei Bestimmung grösserer Mengen von Schwefelwasserstoff kann man die Seite 444 angegebene Jodlösung anwenden, bei sehr verdünnten Lösungen, z. B. schwefelwasserstoffhaltigen Mineralwässern, wendet man besser eine Lösung an, welche im Cubikcentimeter 0·001 g Jod enthält. Nach Fresenius ist es zweckmässig, immer zwei Titrationen vorzunehmen und bei der zweiten fast die ganze Menge der nöthigen Jodlösung auf einmal zufliessen zu lassen und dann erst auszutitriren. Man vermeidet so den Verlust, der durch Verdunstung oder Oxydation des Schwefelwasserstoffs entsteht. Bei genauen Analysen empfiehlt Fresenius noch zu untersuchen, wie viel Jodlösung erforderlich ist, um einer der angewandten Menge von Schwefelwasserstoff gleichen und mit Stärkewasser versetzten Quantität Wasser von gleicher Temperatur und gleicher Beschaffenheit dieselbe Bläuung, die bei dem Versuch eingetreten, zu ertheilen und dieses Quantum von dem bei dem Versuch erforderten abzuziehen.

Mohr hat bei dieser Bestimmung folgende von Otto sehr empfohlene Modification angegeben, die besonders bei viel Schwefelwasserstoff ent-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 162, 55.

haltenden Flüssigkeiten zweckmässig sein dürfte. Wie bei Arsen und auch bei Jod (S. 447) angegeben ist, lässt sich arsenige Säure ausserordentlich genau durch Jodlösung maassanalytisch bestimmen. Jod verwandelt die arsenige Säure bei Gegenwart von Wasser in Arsensäure:

$$As_2O_3 + 2J_2 + 2H_2O = As_2O_5 + 4HJ.$$

Als Indicator, um das Ende der Reaction zu erkennen, dient auch hier Stärkelösung. Vermischt man nun ein gemessenes Volumen der Arsenlösung von bestimmtem Gehalte mit einem gemessenen Volumen des Schwefelwasserstoffwassers und säuert man die Mischung mit Salzsäure an, so scheidet sich Schwefelarsen aus:

$$As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O,$$

so vermindert sich also der Gehalt der Arsenlösung proportional dem Gehalte des Schwefelwasserstoffwassers an Schwefelwasserstoff. Durch Titriren der vom Schwefelarsen abfiltrirten Flüssigkeit mit Jodlösung erfährt man, wie viel arsenige Säure verschwunden ist, und daraus berechnet sich die Menge des Schwefelwasserstoffs. 1 Aeq. arsenige Säure (99) entspricht 3 Aeq. Schwefelwasserstoff (51).

Auf folgende Weise wird operirt. Man bereitet sich auf die bei Jod a. a. O. gelehrte Weise aus 4·95 g reiner arseniger Säure ($^1/_{20}$ Aeq.) 1 l Lösung, also eine Zwanzigstel-Lösung[1]). 1 cbcm dieser Lösung entspricht 0·00255 g Schwefelwasserstoff. Man bereitet sich ferner aus 12·7 g Jod ($^1/_{10}$ Aeq.) 1 l Lösung, also eine Zehntel-Lösung. Bei Anwendung reiner Materialien wird die arsenige Säure eines gemessenen Volumens der Arsenlösung durch das gleiche Volumen der Jodlösung in Arsensäure umgewandelt. Es ist aber zweckmässig, die Jodlösung noch zu verdünnen und ihren Wirkungswerth für die Arsenlösung durch einen Versuch zu ermitteln. Man lässt nun ein gemessenes Volumen der Arsenlösung in ein 300-Cubikcentimeter-Glas fliessen und zu dieser dann ein gemessenes Volum Schwefelwasserstoffwasser, schüttelt tüchtig durch, setzt einige Tropfen Salzsäure hinzu, so dass die Flüssigkeit entschieden sauer wird, und verdünnt mit Wasser bis an die Marke (also zu 300 cbcm), nachdem sich das Schwefelarsen in Flocken ausgeschieden hat. Selbstverständlich darf die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechen, man hätte sonst zu wenig Arsenlösung oder zu viel Schwefelwasserstoffwasser genommen. Man filtrirt durch ein trocknes Filter in ein trocknes Glas, misst von dem Filtrate 100 cbcm ab, sättigt die freie Säure durch hinzugeworfenes doppeltkohlensaures Natrium, setzt Stärkelösung hinzu, bestimmt die Menge der darin noch vorhandenen arsenigen Säure durch Jodlösung und berechnet sie auf 300 cbcm der Flüssigkeit.

Mohr gibt folgendes Beispiel. 10 cbcm Arsenlösung, mit 40 cbcm Schwefelwasserstoffwasser versetzt, geschüttelt, dann Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzugesetzt, zu 300 cbcm verdünnt, filtrirt, vom Filtrate

[1]) Natron gegenüber ist 1 Aeq. arsenige Säure $= \frac{As_2O_3}{2}$ (vergl. S. 337, Anmerkung 3), dem Jod gegenüber $= \frac{As_2O_3}{4}$. Die Lösung wird daher häufig auch als Zehntel-Lösung bezeichnet.

100 cbcm mit doppeltkohlensaurem Natrium versetzt und mit einer Jodlösung: 38·5 cbcm = 10 cbcm Arsenlösung, titrirt. Verbraucht 9·2 cbcm Jodlösung; für 300 cbcm der Flüssigkeit, also 27·6 cbcm. Diese von 38·5 abgezogen geben 10·9 cbcm, entsprechend 2·8311 cbcm Arsenlösung (38·5 : 10 = 10·9 : 2·8311). 2·8311 cbcm Arsenlösung zeigen aber 2·8311 . 0·00255 = 0·007219 g Schwefelwasserstoff an, natürlich in den angewandten 40 cbcm Schwefelwasserstoffwasser.

Von anderen maassanalytischen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs mögen noch die folgenden kurz erwähnt werden. Man kann das Schwefelwasserstoffwasser in eine Flasche zu einer Lösung von Eisenchlorid fliessen lassen, die Flasche, gut verkorkt, einige Zeit hinstellen und dann die Menge des entstandenen Eisenchlorürs durch eine auf Eisen titrirte Lösung von übermangansaurem Kalium bestimmen. Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff zersetzen sich zu Eisenchlorür, Chlorwasserstoffsäure und Schwefel:

$$Fe_2Cl_6 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S.$$

2 Aeq. Eisen (56) als Eisenchlorür in der Flüssigkeit befindlich, entsprechen 1 Aeq. Schwefelwasserstoff (17). — Auch eine ammoniakalisch gemachte Lösung von schwefelsaurem Zink, von bestimmtem Gehalte an Zinksalz, kann dazu dienen. Man lässt davon zu dem Schwefelwasserstoffwasser so lange fliessen, unter tüchtigem Umrühren, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf Papier, das mit Bleizuckerlösung getränkt ist, oder besser beim Zusammentreffen mit einem Tropfen ammoniakalischer Nickelchlorürlösung nicht mehr eine dunkle Färbung hervorbringt, als Beweis, dass aller Schwefel des Schwefelwasserstoffs an das Zink gegangen, als weisses Schwefelzink ausgeschieden ist.

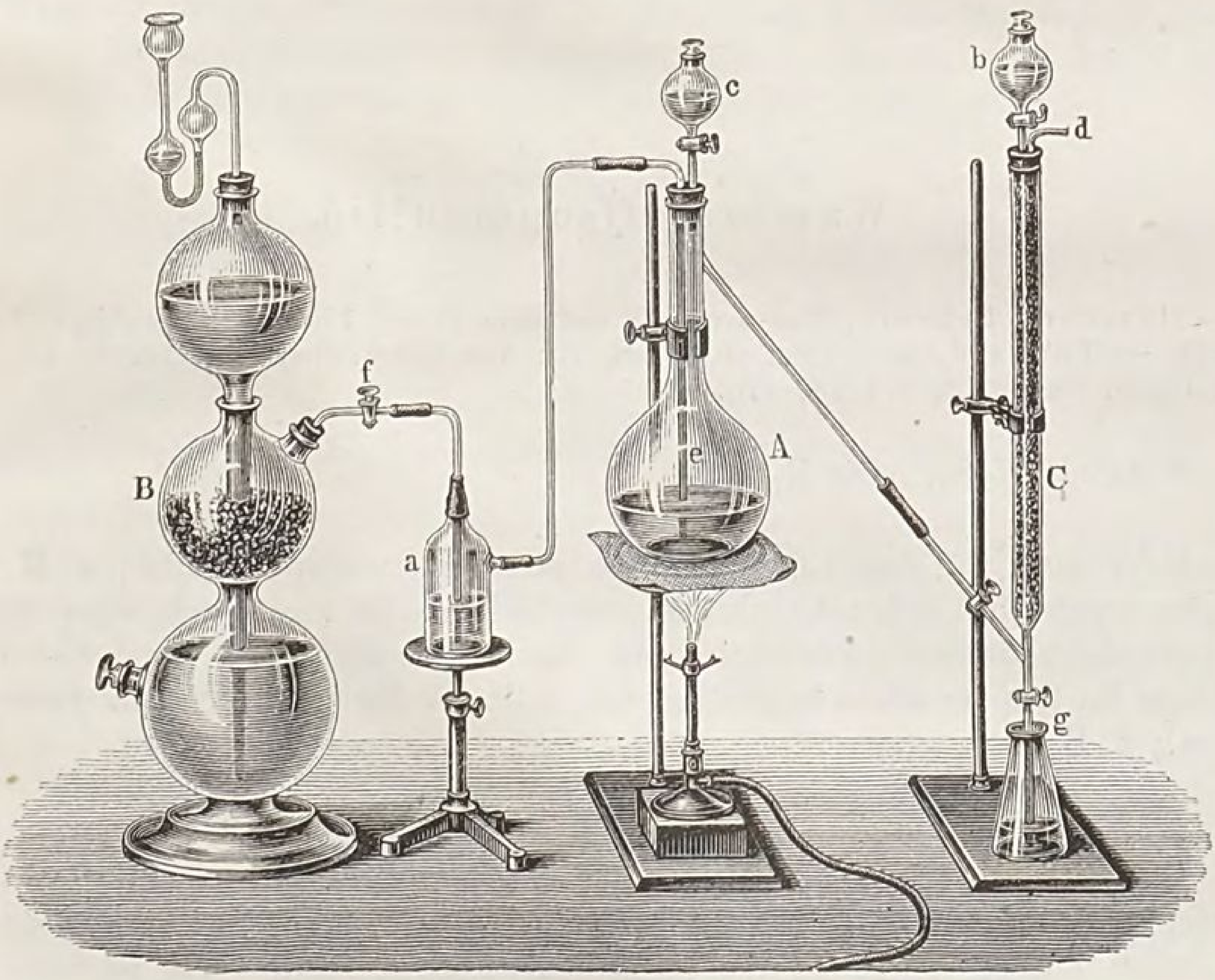
Grössere Mengen von gasförmigem Schwefelwasserstoff leitet man am besten durch mehrere U-förmige Röhren, die eine — wie oben angegeben — dargestellte Lösung von arsenigsaurem Natrium enthalten, kleinere Mengen in eine sehr verdünnte Lösung von Jod in Jodkalium. Will man das Gas gewichtsanalytisch bestimmen, so oxydirt man es zweckmässig mit einer Lösung von Brom in Salzsäure. Classen[1]) hat dazu folgenden sehr zweckmässigen Apparat empfohlen, Fig. 214. *A* ist der Siedekolben, in welchem sich das Gas entwickeln soll, *B* ein Apparat zur Entwickelung von Kohlensäure, die in *a* gewaschen wird, *c* ein Tropftrichter, mit Salzsäure gefüllt, *C* eine mit Glasperlen gefüllte Absorptionsröhre, *b* ein mit der Bromlösung gefüllter Tropftrichter. Zur Ausführung bringt man in *A* die zu untersuchende Substanz, fügt so viel Wasser hinzu, dass das Rohr *e* in dieses eintaucht, lässt Bromlösung aus *b* in *C* fliessen, so dass der untere verengte Theil mit dieser gefüllt ist, und setzt nun durch Oeffnen des Hahnes von *e* die Gasentwickelung in Gang. Beginnt die Bromlösung sich zu entfärben, so lässt man aus *b* mehr derselben zufliessen. Zuletzt erhitzt man die Flüssigkeit in *A* zum Sieden, während man gleichzeitig Kohlensäure einleitet, lässt dann die Bromlösung in *g* fliessen, spült das Rohr *C* mit Wasser nach, verjagt durch Erhitzen das überschüssige Brom und die Salzsäure und bestimmt die Menge der gebildeten Schwefelsäure

[1]) Quantitative Analyse, 1875, S. 115.

durch Chlorbarium. Die Methode ist sowohl zur Bestimmung kleinerer wie grösserer Mengen von Schwefelwasserstoff anwendbar. Auch der Schwefelwasserstoffgehalt des Leuchtgases kann in ähnlicher Weise ermittelt werden.

Fresenius bestimmt das vorher durch Chlorcalcium getrocknete Schwefelwasserstoffgas (besonders in Gemischen mit anderen Gasen) dadurch, dass er es durch vorher genau gewogene Absorptionsröhren hindurchgehen lässt. Die Röhren sind zu $^5/_6$ mit Kupfervitriolbimstein, zu $^1/_6$ (am Ausgangsende) mit Chlorcalcium gefüllt. Die mit Kupfervitriol getränkten Bimsteinstücke müssen im Oelbade bei 150 bis 160° C. getrocknet sein. Der Sicherheit wegen werden immer zwei solcher Röhren angewandt.

Fig. 214.



Einige der oben angegebenen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs sind auch anwendbar zur quantitativen Bestimmung der alkalischen Sulfurete (der Sulfurete der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle) und deren Sulfhydrate. Aus Lösungen derselben wird durch die Silberlösung, die Cadmiumlösung, die Zinklösung eben so gut Schwefelsilber, Schwefelcadmium, Schwefelzink gefällt wie aus Schwefelwasserstoffwasser, und bei der maassanalytischen Prüfung mit arseniger Säure oder Eisenchlorid wirken sie auf diese wie Schwefelwasserstoff. Dies muss bei der Untersuchung der Schwefelwässer berücksichtigt werden, welche neben Schwefelwasserstoff Sulfhydrate enthalten. Die Untersuchung ergibt zunächst zusammen die Menge des freien Schwefelwasserstoffs, des Schwefelwasserstoffs des Sulfhydrats und die dem Sulfurete proportionale Menge von Schwefelwasserstoff. Man muss dann den freien Schwefelwasserstoff auf oben angegebene Weise entfernen (durch Silber oder Wasserstoffgas)

und das rückständige Wasser abermals prüfen. Die Differenz lässt die Menge des freien Schwefelwasserstoffs erkennen.

Ganz unbrauchbar sind manche der obigen Methoden zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs und der Sulfurete, wenn neben diesen gleichzeitig ein Unterschwefligsäure-Salz vorhanden ist. Silberlösung fällt bekanntlich aus Lösungen dieser Salze Schwefelsilber, und beim Ansäuern der Lösungen, wie es z. B. bei der Mohr'schen Methode stattfindet, zersetzt sich die frei gewordene unterschweflige Säure in schweflige Säure und Schwefel, von denen erstere dann wiederum mit Schwefelwasserstoff sich zersetzt. Die maassanalytische Methode mit Zinksalz ist frei von diesem Uebelstande, eben so wirkt Cadmiumsalz nicht auf das Unterschwefligsäure-Salz.

Wasserstoffsupersulfid.

Literatur: Scheele, Von der Luft und dem Feuer. 153. — Berzelius, Lehrb. 2, 218, — Thénard, Ann. chim phys. 48, 79; Ann. Chem. Pharm. 2, 11. — Liebig, Ann. Chem. Pharm. 2, 27; 18, 170.

Formel: H_2S_2, oder H_2S_5?

Gibt man zu der Lösung eines alkalischen Supersulfids, z. B. von Kaliumsupersulfid oder Calciumsupersulfid, nach und nach eine Säure, so entweicht Schwefelwasserstoffgas, und aller Schwefel, welcher über 1 Atom im Supersulfide enthalten ist, fällt nieder (siehe *Sulfur praecipitatum*); z. B.:

$$CaS_5 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S + 4S.$$

Giesst man aber, umgekehrt, die Lösung der Supersulfide in die Säure, so scheiden sich ölige Tropfen aus, die in der sauren Flüssigkeit zu Boden sinken und das Wasserstoffsupersulfid sind. Es ist nun die Frage, entsteht hierbei stets ein dem Supersulfide entsprechendes Wassersupersulfid, z. B.:

$$CaS_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S_2$$
$$CaS_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S_3$$
$$CaS_5 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S_5$$

oder ist das Wasserstoffsupersulfid stets Bissulfid, der übrige Schwefel nur von demselben gelöst? Die Frage ist noch nicht mit Sicherheit beantwortet. Die grosse Aehnlichkeit zwischen Wasserstoffsupersulfid und Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) im chemischen Verhalten, lässt allerdings auf gleiche Constitution schliessen, spricht für die Formel: H_2S_2, aber es steht auch nichts entgegen, zu glauben, dass es wie ein Kaliumtrisulfid, Kaliumpentassulfid u. s. w. gibt, so auch ein Wasserstofftrisulfid, Wasserstoffpentassulfid u. s. w. Berthollet, welcher diese Verbindung, die von Scheele entdeckt wurde, zuerst näher untersuchte, gab ihr die Formel

H_2S_5, Thénard die Formel H_2S_2. Die directe Analyse der Substanz gibt stets viel mehr Schwefel, da sie freien Schwefel leicht löst. Ramsay[1]) fand neuerlichst, dass die Zusammensetzung derselben zwischen H_2S_7 und H_2S_{10} schwankt, und auch schon Thénard fand mehr Schwefel in derselben als der Formel H_2S_5 entspricht. Einen gewissen Anhaltspunkt für die wirkliche Zusammensetzung haben die Verbindungen von Alkaloiden mit Wasserstoffpersulfid gegeben. A. W. Hofmann[2]) stellte durch Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf Strychnin eine schön krystallisirte Verbindung dar, welche nach ihm die Zusammensetetzung

$$C_{21}H_{22}N_2O_2 + H_2S_3$$

besitzt, und durch Säuren unter Abscheidung von schweren öligen Tropfen von Wasserstoffsupersulfid zerfällt. E. Schmidt[3]) erhielt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Strychnin unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft orangerothe Krystalle von der Zusammensetzung:

$$2\,C_{21}H_{22}N_2O_2 + 3\,H_2S_2,$$

und auf dieselbe Weise aus Brucin die beiden Verbindungen

$$C_{23}H_{26}N_2O_4 + H_2S_2 + 2\,H_2O$$

und

$$C_{23}H_{26}N_2O_4 + 2\,H_2S_2:$$

$$2\,C_{21}H_{22}N_2O_2 + 6\,H_2S + O_3 = (C_{21}H_{22}N_2O_2)_2,\,3\,H_2S_2 + 3\,H_2O.$$

Diese Verbindungen werden ebenfalls durch Säuren unter Abscheidung von schweren öligen Tropfen zersetzt, die alle Eigenschaften des Wasserstoffsupersulfids zeigen. Danach ist also die Existenz der Verbindungen H_2S_3 und H_2S_2 nicht unwahrscheinlich. Es verdient aber noch angeführt zu werden, dass die von Schmidt für die Strychninverbindung angegebene Formel nur durch 1 Atom Wasserstoff sich von der Hofmann'schen unterscheidet, eine Differenz, die durch die Analyse nicht mehr sicher zu bestimmen ist. Es sind aber beide Verbindungen wie es scheint, in ihren physikalischen Eigenschaften sehr verschieden.

Specielle Vorschriften zur Darstellung des Supersulfids sind mehrere gegeben und nach allen werden möglichst schwefelreiche Supersulfide angewandt. Man schmilzt 2 Thle. kohlensaures Kalium und 1 Thl. Schwefel zusammen, löst die Masse (Schwefelleber) in Wasser, kocht die Lösung mit Schwefel, bis sich darin nichts mehr löst und giesst sie, nachdem sie durch Stehenlassen geklärt ist, in ein lauwarmes Gemisch aus gleichen Theilen Salzsäure und Wasser. — Oder man kocht concentrirte Kalilauge mit Schwefel und giesst die entstandene Lösung in die Säure. — Oder man kocht 1 Thl. Kalk, mit Wasser zu dünnem Brei gelöscht, mit 2 Thln. Schwefel, filtrirt die Lösung und giesst sie in die Säure. — Liebig kocht 1 Thl. Kalk und 1 Thl. Schwefel mit 16 Thln. Wasser und giesst die filtrirte Lösung auf einmal in die Hälfte des Volumens eines Gemisches aus 2 Thln. rauchender Salzsäure und 1 Thl. Wasser. In allen Fällen muss schliesslich die Säure im Ueberschuss vorhanden sein. Um das ausgeschiedene Wasserstoffsupersulfid von der Flüssigkeit zu trennen, giesst

[1]) Chem. Soc. J. (2) 12, 857. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1868, 81. — [3]) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1875, 1267.

man am besten die milchichte Flüssigkeit in einen Trichter; das Supersulfid sammelt sich in der Spitze desselben und kann dann abgelassen werden.

Da sich beim Schmelzen von Kali mit Schwefel und beim Kochen von Kalilauge oder Kalkmilch mit Schwefel, neben Polysulfiden auch Unterschwefligsäure-Salz bildet (Seite 552 und 560), und da die unterschweflige Säure, welche durch die Salzsäure aus diesem abgeschieden wird, in schweflige Säure und Schwefel zerfällt, so wird dem auf angegebene Weise bereiteten Wasserstoffsupersulfide auch dieser Schwefel beigemengt sein. Dieser Uebelstand wird beseitigt durch Anwendung eines Polysulfids, dem kein Unterschwefligsäure-Salz beigemengt ist. Zur Darstellung eines solchen kann man schwefelsaures Natrium mit Kohle schmelzen oder schwefelsaures Calcium mit Kohle glühen, die Masse mit Wasser übergiessen und mit Schwefel kochen. Auch kann man Kalilauge beim Abschluss der Luft mit Schwefelwasserstoff sättigen, ein gleiches Volum Kalilauge hinzufügen und die erhaltene Lösung von Einfach-Schwefelkalium mit Schwefel kochen (Berthelot[1])).

Das Wasserstoffsupersulfid ist, wie gesagt, eine gelbliche, ölige Flüssigkeit. Die Consistenz ist, nach dem Gehalte an Schwefel, die eines ätherischen Oeles oder die eines fetten Oeles. Im letzteren Fall ist das specif. Gew. 1·769. Es riecht eigenthümlich widrig, reizt Nase und Augen, schmeckt süssbitterlich und erzeugt auf der Haut einen weissen Flecken. Es hat in seinen Eigenschaften viel Aehnlichkeit mit dem Wasserstoffsuperoxyde, wie dies erhält es durch Säuren einen gewissen Grad von *Beständigkeit*, während Alkalien, im Gegentheil, seinen Bestandtheilen ein Bestreben ertheilen, sich zu trennen. Auch alle anderen Körper, welche das Zerfallen des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff veranlassen, führen das Zerfallen des Wasserstoffsupersulfids in Schwefelwasserstoff und Schwefel herbei, z. B. Kohlenpulver, Platin, Iridium, Gold, Braunstein, Goldoxyd und Silberoxyd, welche letztere, wenn man das Supersulfid darauf tröpfelt, augenblicklich und selbst unter Feuererscheinung zerlegt werden. Wie Wasserstoffsuperoxyd entfärbt das Wasserstoffsupersulfid Indigolösung, aber kräftiger. Tröpfelt man in Wasser, das mit Indigolösung bis zur Undurchsichtigkeit gebläut ist und dem man etwas Salzsäure zugesetzt hat, die Lösung eines alkalischen Supersulfurets, so verschwindet die Färbung. Die filtrirte, farblose Flüssigkeit fängt aber bald an sich zu trüben in Folge der Zersetzung des Wasserstoffsupersulfids und wird entsprechend der Zersetzung wieder blau, wenn das Supersulfid nicht überschüssig vorhanden ist. Ozon und Ozonide bläuen die Flüssigkeit augenblicklich, auch Wasserstoffsuperoxyd unter Mitwirkung von Eisenvitriollösung, ferner die sogenannten erregenden Substanzen, wie Platinmohr, Holzkohle; auch Alkalien, manche Säuren und Metallsalze. Die farblose Flüssigkeit kann als Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd und Salpetrigsäure-Salze dienen und hat für letztere den Vorzug vor Jodkaliumkleister, dass die Wirkung nicht beeinträchtigt wird durch Substanzen, welche dessen Wirkung stören, wie Harnsäure (Schönbein)[2]).

Bei Gegenwart von Wasser zerfällt das Wasserstoffsupersulfid bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, in höherer Temperatur schneller, in

[1]) Ann. chim. phys. (3) **49**, 450. — [2]) J. pr. Chem. **92**, 145 u. f. Vgl. S. 261.

Schwefelwasserstoff und Schwefel. Vollkommen trocken, nämlich über etwas Chlorcalcium, kann es, in einer Glasröhre eingeschmolzen, unverändert erhalten werden (Bunsen)[1]. Nicht völlig trocken zersetzt es sich aber in der Röhre in Schwefel, der sich in durchsichtigen Krystallen ausscheidet und in eine farblose Flüssigkeit, welche durch den Druck verdichtetes Schwefelwasserstoffgas ist. Dies Verhalten muss bei der Aufbewahrung des Supersulfids berücksichtigt werden, indem die Gefässe, worin es sich befindet, zersprengt werden können, und gibt ein Mittel ab, das Schwefelwasserstoffgas zu verflüssigen (Seite 572). Von Aether wird das Supersulfid aufgelöst, aber die Lösung setzt bald Krystalle von Schwefel ab. Für sich erhitzt, wird es ebenfalls zerlegt und angezündet verbrennt es mit blauer Schwefelflamme.

Die Constitution des Wasserstoffsupersulfids würde, falls es die Zusammensetztung H_2S_2 besitzt, analog der des Wasserstoffsuperoxyds $H-S-S-H$ sein, falls es dagegen die Zusammensetzung H_2S_5 haben sollte, entweder:

$$H-S-S-S-S-S-H$$

oder

$$H_2\overset{\text{VI}}{S}\overset{\text{II}}{S}_4$$

sein. Im letzteren Fall wäre es eine Schwefelsäure H_2SO_4, in welcher der Sauerstoff durch zweiwerthigen Schwefel ersetzt ist (Drechsel[2]).

[1]) Pogg. Ann. **46**, 103. — [2]) J. pr. Chem. (2) **4**, 20.

Schwefel und die Halogene.

Schwefel und Chlor.

Chlor und Schwefel vereinigen sich mit grosser Leichtigkeit direct beim Zusammentreffen; es entsteht eine gelbrothe, oder rothe, flüchtige, destillirbare Flüssigkeit. Hagemann zuerst beobachtete die Wirkung des Chlors auf Schwefel zu einer Zeit, wo man über die Natur des Chlors noch in Ungewissheit war. Thomson und Berthollet, die sich *dann* mit dem Producte der Wirkung beschäftigten, nannten es, der Erstere: salzsaures Schwefeloxyd oder schwefelhaltige Salzsäure, der Letztere: oxyschweflige Salzsäure, woraus sich die Ansicht ergibt, welche sie über die Zusammensetzung desselben hegten. Analysirt wurden die entstehenden Verbindungen zuerst von Buchholz und Davy, und später von H. Rose, Dumas und Marchand, und in neuerer Zeit von Carius, Hübner und Guerout, und von Michaelis näher untersucht.

Als Resultat hat sich ergeben, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefel zunächst die Verbindung S_2Cl_2 entsteht, das Schwefelmonochlorid, Einfach-Chlorschwefel[1]), auch wohl Schwefelchlorür genannt. Bei hinreichendem Ueberschuss von Chlor, oder bei der Einwirkung von Chlor auf die erwähnte Verbindung wird dann das Schwefeldichlorid, SCl_2, gebildet, und setzt man das Einleiten von Chlor noch weiter fort, indem man zugleich die Flüssigkeit auf -22^0 abkühlt, so bildet sich das Schwefeltetrachlorid, SCl_4. Das Schwefeldichlorid ist nur bei einer Temperatur von $+6$ bis 10^0, das Tetrachlorid nur bei einer solchen von -22^0 beständig. Der bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor gesättigte Chlorschwefel wurde früher (und wird auch jetzt wohl noch) als brauner Chlorschwefel bezeichnet.

[1]) Nach dem früheren Atomgewicht des Schwefels ($S = 16$) war die Formel der Verbindung S_2Cl, daher dieselbe auch jetzt hie und da noch Halbchlorschwefel (Schwefelsemichlorid) genannt wird.

Schwefelmonochlorid.

Einfach-Chlorschwefel, Schwefelchlorür.

(Schwefelsulfochlorid.)

Literatur: Thomson, Nicholson, J. of Nat. Phil. **6**, 96; Ann. Phil. **15**, 408. — H. Davy, Elem. d. chem. Theils d. Naturwissensch. 253. — A. Berthollet, Mém. d'Arcueil **1**, 161. — Buchholz, N. Gehl. J., **9**, 172. — Ridolfi, Schw, J. **22**, 303. — Dumas, Bull. Philom. des sc. 1825, 23; Ann. chim. phys. **49**, 204. — H. Rose, Pogg. Ann. **21**, 431; **24**, 303; **27**, 107; **42**, 517 und 542; **44**, 291; **46**, 167; **52**, 69. — Millon, Compt. rend. **6**, 207; J. pr. Chem. **16**, 57; Ann. chim. phys. (3) **29**, 237; Ann. Chem. Pharm. **76**, 235. — Regnault, Ann. chim. phys. **69**, 170; **71**, 445. — Wöhler, Ann. Chem. Pharm. **73**, 374. — Wöhler u. Hiller, Ann. Chem. Pharm. **93**, 274. — Chevrier, Compt. rend. **63**, 1003; **64**, 302. — Carius, Ann. Chem. Pharm. **106**, 291; **110**, 209; **111**, 93; **131**, 165. — Baudrimont, Compt. rend. **64**, 368.

Formel: $S_2Cl_2 = Cl - \overset{II}{S} - \overset{II}{S} - Cl$ oder $Cl_2\overset{IV}{S}\overset{II}{S}$. — Moleculargewicht = 135 (nach Stas = 134·696). — Specif. Gew. des Dampfes = 4·66542 (Luft = 1). — Volumgewicht = 67·348 (H = 1). — In 100: S = 47·49, Cl = 52·51.

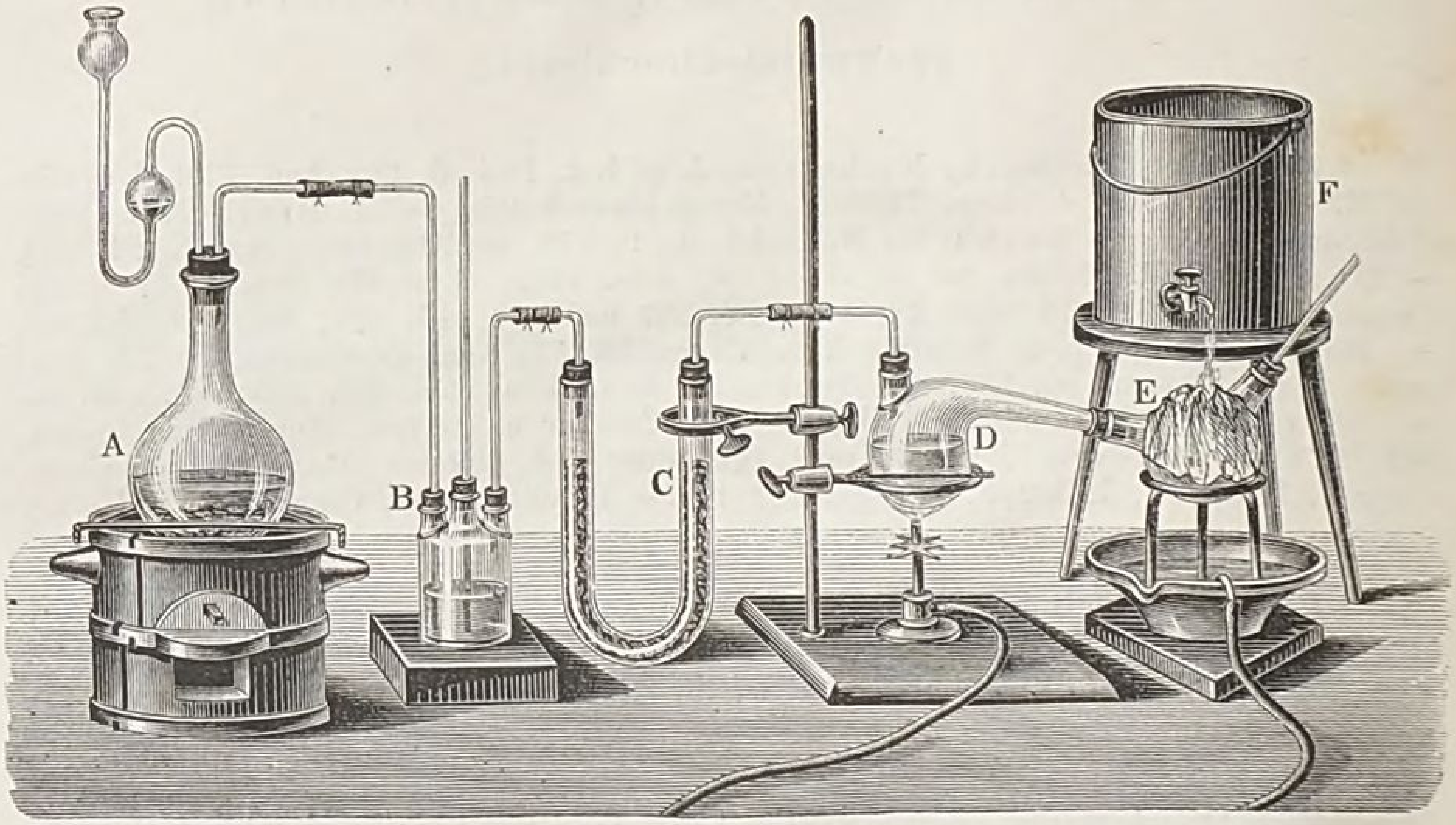
Zur Darstellung dieser Verbindung (sie wird sehr gewöhnlich, als die bekannteste und beständigste Verbindung von Schwefel und Chlor, schlechthin Chlorschwefel genannt) bringt man Schwefelblumen oder Stücke von Stangenschwefel in einen Kolben oder eine tubulirte Retorte, erhitzt dieselben und leitet getrocknetes Chlorgas ein. Das Gas wird begierig absorbirt, indem eine rothgelbe Flüssigkeit, eine Lösung von Schwefel in Chlorschwefel entsteht; man destillirt sie von dem gelösten Schwefel ab und wiederholt die Destillation, bis der Siedepunkt des Präparats constant 139° ist. Hat man so viel Chlor eingeleitet, dass kein freier Schwefel mehr vorhanden, sondern etwas Zweifach-Chlorschwefel sich gebildet hat, so destillirt man unter Zusatz von freiem Schwefel.

Fig. 215 (a. f. S.) zeigt einen Apparat, wie er zur Bereitung der Verbindung zusammengestellt werden kann. *A* ist der Kolben mit den Materialien zur Entwickelung von Chlor, *B* eine Waschflasche, in welche man concentrirte Schwefelsäure gibt, um das Chlorgas vorläufig zu trocknen. Die vollständige Austrocknung wird in der Chlorcalciumröhre bewerkstelligt, die sich zwischen der Waschflasche und der tubulirten Retorte *D* befindet, in die das getrocknete Gas zu dem Schwefel tritt. *E* ist die Vorlage zur Aufnahme des destillirenden Products, *F* das Gefäss mit dem Kühlwasser.

Der Einfach-Chlorschwefel ist eine gelbrothe Flüssigkeit von 1·68 specif. Gewicht bei 16·7° und von 1·7055 bei 0° (Kopp). 1 Vol. derselben bei 0° erfüllt bei t^0 den Raum $1 + 0·0009591\,t - 0·000000038185\,t^2 + 0·0000000073186\,t^3$. Sie raucht schwach an der Luft, indem sie durch die Feuchtigkeit derselben unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird. Ihr Geruch ist eigenthümlich und charakteristisch, man vergleicht ihn wohl mit dem von Seepflanzen, ihr Dunst reizt die Augen zu

Thränen. Nach Eulenburg bewirkt das Einathmen der Dämpfe derselben heftige Reizung in den Respirationsorganen, Ausfluss einer wässerigen Flüssigkeit aus Nase und Mund, Stechen in den Augen, Opalisirung der

Fig. 215.



Hornhaut, Husten u. s. w. Der Geschmack ist sauer, ätzend und bitter. Der Chlorschwefel siedet nach Chevrier bei 136⁰ unter 0·758 m Druck, nach Dumas bei 138⁰, nach Carius bei 138 bis 139⁰ und destillirt dabei unverändert.

Das specif. Gewicht des Dampfes ward von Marchand zu 4·77, von Dumas zu 4·70 gefunden, wonach 2 Vol. Schwefeldampf und 2 Vol. Chlorgas 2 Vol. des Dampfes bilden. Das berechnete specif. Gewicht ist dann 4·66542 und die Moleculargrösse S_2Cl_2.

Im Wasser sinkt der Einfach-Chlorschwefel wie Oeltropfen zu Boden, aber sehr bald erfolgt Zersetzung, es entsteht hauptsächlich Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure und freier Schwefel, neben wenig Schwefelwasserstoff, unterschwefliger Säure und Pentathionsäure. Wahrscheinlich erfolgt die Zersetzung zuerst nach der Gleichung:

$$S_2Cl_2 + 2H_2O = H_2S + 2HCl + SO_2,$$

und die entstandene schweflige Säure und der Schwefelwasserstoff wirken dann unter Bildung der obigen Producte auf einander ein. Berücksichtigt man nur die Hauptzersetzungsproducte, so lässt sich die Zersetzung durch die Gleichung:

$$2S_2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + SO_2 + 3S,$$

ausdrücken.

Mit Schwefelkohlenstoff und Benzol lässt sich der Chlorschwefel mischen, auch Aether und Alkohol lösen ihn, aber nicht, ohne dass Zersetzung stattfände. Mit letzterem entsteht Schwefligsäure-Aethyläther

$SO(OC_2H_5)_2$. Mit Phosphor in einer Retorte erhitzt, bilden sich Phosphorchlorür und Phosphorsulfochlorid, oder bei überschüssigem Phosphor Phosphorchlorür und Schwefelphosphor (das Nähere siehe bei Phosphorchlorür und bei Phosphorsulfochlorid); Arsen, Antimon und Zinn bilden damit Chlorüre und freien Schwefel oder Schwefelmetall, Natrium und Magnesium wirken selbst beim Sieden nicht darauf ein, Aluminium bei gelindem Erwärmen lebhaft, Zink, Eisen, Nickel und Kupfer nur wenig. Schwefelwasserstoff setzt sich mit dem Chlorschwefel in Salzsäure und Schwefel um, Jodwasserstoff erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur zuerst Salzsäure, Jod und Jodschwefelkrystalle, dann Schwefelwasserstoff. Mit Ammoniak bildet sich Schwefelstickstoff.

Bemerkenswerth ist das bedeutende Lösungsvermögen des Einfach-Chlorschwefels für Schwefel. Er nimmt bei gewöhnlicher Temperatur 66·74 Procent davon auf [1]) und eine heiss gesättigte Lösung gibt beim Erkalten schöne Krystalle von Schwefel.

Die Zusammensetzung des Chlorschwefels ist leicht auf die Weise zu ermitteln, dass man eine gewogene Menge desselben durch Wasser zersetzt, viel Salpetersäure hinzufügt und die Menge des Chlors in der entstandenen Chlorwasserstoffsäure mittelst salpetersauren Silbers bestimmt.

Der Einfach-Chlorschwefel hat entweder die Constitution $Cl-S-S-Cl$ oder $\overset{IV}{S}Cl_2\overset{II}{S}$. Im letzteren Falle ist derselbe ein Vierfach-Chlorschwefel, SCl_4, in welchem 2 Atom Chlor durch 1 Atom zweiwerthigen Schwefel ersetzt sind (Carius [2]), Michaelis) [3]). Er ist dann dem Phosphorsulfochlorid, PCl_3S, ganz analog zusammengesetzt und wird am besten als Schwefelsulfochlorid bezeichnet:

$$\begin{array}{ll} PCl_5 & SCl_4 \\ PCl_3S & SCl_2S. \end{array}$$

Die entsprechenden Sauerstoffverbindungen sind Phosphoroxychlorid, PCl_3O und Thionylchlorür, SCl_2O. Carius ist es gelungen, aus letzterer Verbindung den Einfach-Chlorschwefel zu erhalten, also den Sauerstoff durch Schwefel zu ersetzen. Er erhitzte Thionylchlorür und Phosphorpentasulfid längere Zeit im zugeschmolzenen Glasrohr:

$$5SCl_2O + P_2S_5 = P_2O_5 + 5SCl_2S.$$

Danach ist die Constitution $\overset{IV}{S}Cl_2\overset{II}{S}$ sehr wahrscheinlich.

Der Chlorschwefel erleidet Anwendung zum Vulcanisiren (Schwefeln) des Kautschuks. Man taucht die Kautschukgegenstände, rein und trocken, in ein Gemisch aus 100 Schwefelkohlenstoff und $2^1/_2$ des Chlorschwefels; nach einer Minute nimmt man sie heraus und verdunstet den Schwefelkohlenstoff mit den entstandenen Spuren Salzsäure mittelst eines Luftstromes in einem auf 22 bis 25° C. erwärmten Trockenraume. Sobald die Gegenstände trocken sind, legt man sie wieder in die Mischung und lässt

[1]) Die Lösung hat ein specif. Gewicht von 1·7 und enthält etwa 2 Atome Schwefel auf 1 Atom Chlor (S_2Cl verlangt 64·3 Procent Schwefel). — [2]) Ann. Chem. Pharm. **106**, 331. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **170**, 1.

sie ungefähr $1^1/_2$ Minute darin. Hierauf trocknet man sie wie vorher und wäscht sie schliesslich in schwacher Alkalilösung und in Wasser. Ein liniendickes Kautschukblatt saugt bei dem Eintauchen sein vierfaches Gewicht Mischung ein und hält 10 bis 15 Procent Schwefel zurück (Parkes). In neuerer Zeit soll anstatt des Gemisches aus Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel ein Gemisch von Benzin und schwefelhaltigem Chlorschwefel genommen werden (Odling). Es wird aber keineswegs allein auf diese Weise Kautschuk vulcanisirt. Sehr gewöhnlich wird dasselbe mit aufgestreutem gepulverten Schwefel zwischen Walzen geknetet und dann hinreichend erwärmt. Das vulcanisirte Kautschuk hat fast alle Vorzüge des gewöhnlichen Kautschuks, ohne dessen unangenehme Eigenschaften zu besitzen; es bleibt namentlich bei allen Temperaturen gleich elastisch, wird also in höherer Temperatur nicht zu weich und in niederer Temperatur nicht hart. Es erleidet deswegen eine ausgedehnte Anwendung, von welcher für den Chemiker die zu Stopfen und Röhren besonders wichtig ist. Auch mit fetten Oelen bildet der Chlorschwefel eigenthümliche Verbindungen. Setzt man zu solchen $^1/_{30}$ Vol. Chlorschwefel und schüttelt, so geht er zuerst anscheinend ohne Veränderung in Lösung. Nach kurzer Zeit aber wird die ganze Masse unter Erhitzen zähe. Die Erwärmung beträgt bei Zusatz von $^1/_{10}$ Volum 50 bis 60^0 und es geht dann das Oel in eine Masse von der Consistenz des Kautschuks über.

Schwefeldichlorid.

Zweifach-Chlorschwefel.

Literatur: H. Rose, Pogg. Ann. 21, 431; 27, 107. — Dumas, Ann. chim. phys. 49, 204. — Millon, J. de pharm. 6, 413. — Marchand, J. pr. Chem. 22, 507. — Carius, Ann. Chem. Pharm. 106, 291. — Hübner und Guerout, Zeitschr. Chem. 1870, 455.

Formel: SCl_2, Moleculargewicht = 103 (nach Stas = 102·716). In 100: S = 31·13, Cl = 68·87.

Diese Verbindung entsteht durch Sättigen des Einfach-Chlorschwefels mit Chlor bei + 6 bis 10^0 und ist nicht unzersetzt destillirbar. Sie wurde zuerst von H. Rose dargestellt, von diesem aber nicht als eine bestimmte chemische Verbindung betrachtet. Dumas dagegen nahm die Existenz derselben an; sie ist nach seinen Versuchen granatroth, siedet bei 64^0 und hat eine Dampfdichte = 3·67. Letztere Zahl sprach jedoch nicht zu Gunsten dieser Ansicht, da sie die eines Gemenges gleicher Volume S_2Cl_2 Dampf und Chlor repräsentirt (berechnet 3·56). Millon beschrieb dann einen festen Einfach-Chlorschwefel, den er durch langes

Hindurchleiten von trocknem Chlorgas durch schon mit Chlor gesättigtem Chlorschwefel erhalten haben wollte. Marchand bestätigte diese Angabe; nach ihm ist diese feste Verbindung der eigentliche Chlorschwefel SCl_2 (gefunden 30·93 Proc. S) und die flüssige, rothe Verbindung nur ein Gemenge. Carius zeigte aber, dass diese feste Substanz nur durch feuchtes, nicht durch trocknes Chlor gebildet wird und wahrscheinlich mit Millon's Schwefeloxychlorid $S_2O_3Cl_4$ (vgl. unter Schwefeloxytetrachlorid) identisch sei. Dieser Chemiker, sowie später Chevrier, versuchten auch aus dem braunen Chlorschwefel durch fractionirte Destillation unter niedrigem Druck ein Product von constantem Siedepunkt zu erhalten, aber mit negativem Resultate; es entwich stets Chlorgas und hinterblieb bei 137 bis 138^0 siedender Chlorschwefel S_2Cl_2. Zuletzt gelang es Hübner und Guerout die Existenz des Zweifach-Chlorschwefels festzustellen und die Versuche dieser Chemiker wurden von Dalziel und Thorpe [1]) bestätigt.

Danach sättigt man zur Darstellung dieser Verbindung Einfach-Chlorschwefel, der durch eine Kältemischung abgekühlt ist, mit Chlorgas und leitet dann längere Zeit bei derselben Temperatur trockene Kohlensäure ein. Es entsteht so zuerst ein Gemisch von Zweifach- und Vierfach-Chlorschwefel, durch die Kohlensäure wird aber der letztere unter Austreibung von Chlor vollständig in Zweifach-Chlorschwefel übergeführt. Hübner und Guerout erhielten bei der Analyse des so dargestellten Products 30·5 Proc. Schwefel und 69·3 Proc. Chlor. Carius fand bei der Analyse von Chlorschwefel, der durch Sättigen von Einfach-Chlorschwefel mit Chlor bei einer Temperatur von + 6^0 erhalten war, 31·47 Proc. Schwefel und 69·18 Proc. Chlor. Beide Producte waren also reiner Zweifach-Chlorschwefel.

Der Zweifach-Chlorschwefel bildet eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit von 1·620 specif. Gew. nach Dumas, welche beim Erwärmen Chlor entwickelt. Sie beginnt bei 64^0 zu sieden, allmälig steigt aber der Siedepunkt und zuletzt geht Einfach-Chlorschwefel über. Nach Marchand sollte durch wiederholte Destillation von braunem Chlorschwefel im Chlorstrom ein Product von constantem Siedepunkt 78^0 und der Zusammensetzung $S_2Cl_2, 2SCl_2$ entstehen. Die Versuche von Carius haben aber diese Angaben widerlegt. Nur im zugeschmolzenen Glasrohr ist der Zweifach-Chlorschwefel unzersetzt aufzubewahren. Da aber in Folge der Ausdunstung von Chlor die Spannkraft des Dampfes sehr bedeutend ist, so sind solche Rohre an einem kühlen und vor dem Sonnenlicht geschütztem Orte aufzubewahren.

Sättigt man Einfach-Chlorschwefel bei einer Temperatur, die höher als 10^0 ist, mit Chlor, so erhält man ein Gemenge von Einfach- und Zweifach-Chlorschwefel. A. Michaelis [2]) hat die entstehenden Mengen bei der Verbindungen bestimmt:

[1]) Chem. News. 24, 159. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 170, 1.

Temperatur	Procent SCl_2	Procent S_2Cl_2	Differenz für 10^0	Berechnet
20	93·45	6·55		6·00
			6·23	
30	87·22	12·78		12·19
			6·41	
50	75·41	24·59		24·57
			5·79	
65	66·78	33·22		33·85
			6·36	
85	54·06	45·94		46·13
			—	
90	26·48	73·52		73·52
			7·03	
100	19·45	80·55		80·53
			7·10	
110	12·35	87·65		87·54
			6·91	
120	5·44	94·56		94·55
			5·44	
130	0·00	100·00		—

Bei 20^0 wird also noch so viel Chlor aufgenommen, dass fast reiner Zweifach-Chlorschwefel entsteht; bei 130^0 wird gar kein Chlor mehr aufgenommen. Die Procente von Einfach-Chlorschwefel lassen sich bis 85^0 durch die Gleichung:

$$P = 0{\cdot}619\,t - 6{\cdot}38,$$

von 90 bis 130^0 durch die Gleichung:

$$P = 0{\cdot}701\,t + 10{\cdot}43$$

ausdrücken. Setzt man in erster Gleichung $P = 0$, so wird $t = 10{\cdot}3$, d. h. ein bei dieser Temperatur mit Chlor gesättigter Chlorschwefel S_2Cl_2 wird völlig in Zweifach-Chlorschwefel umgewandelt sein.

Mit Wasser zersetzt sich der Zweifach-Chlorschwefel langsam, indem vorwiegend unterschweflige Säure und Salzsäure entstehen:

$$2\,SCl_2 + 3\,H_2O = H_2S_2O_3 + 4\,HCl.$$

Die unterschweflige Säure zerfällt aber grösstentheils sogleich in schweflige Säure und freien Schwefel.

Metallisches Kalium verpufft in der Verbindung mit rothem Lichte, erhitztes Eisen oder Kupfer bilden unter Feuererscheinung Chlor- und Schwefelmetall. Bei der Einwirkung auf organische Substanzen entstehen entweder Chloride derselben wie bei Benzoesäure (neben wenig $SOCl_2$) oder es findet directe Addition statt wie bei Aethylen und Amylen, mit welchen nach Guthrie [1]) die Verbindungen

$$SCl_2 = C_2H_4 \text{ und } SCl_2 = C_5H_{10}$$

sich bilden. Auch mit Arsenchlorür vereinigt sich der Zweifach-Chlorschwefel direct zu der Verbindung $SCl_2 = AsCl_3$ (H. Rose).

[1]) Chem. Soc. J. 12, 109.

Vierfach-Chlorschwefel.

Literatur: H. Rose, Pogg. Ann. **42**, 517. — Carius, Ann. Pharm. **106**, 291. — Michaelis, Ann. Chem. Pharm. **170**, 1.

Formel: SCl_4. — Moleculargewicht = 174 (nach Stas = 173·452). In 100: S = 18·44, Cl = 81·56.

Diese Verbindung wurde schon von H. Rose angenommen, welcher die übrigen Chlorverbindungen als Gemische von Schwefel mit dieser Chlorstufe betrachtete. Carius suchte dann die Existenz des Vierfach-Chlorschwefels durch das Studium der Einwirkung des braunen, mit Chlor gesättigten Chlorschwefels auf organische Verbindungen nachzuweisen, und zuletzt stellte Michaelis den Vierfach-Chlorschwefel selbst im isolirten Zustande dar.

Die Verbindung wird erhalten, wenn man Einfach-Chlorschwefel bei — 22° mit Chlor sättigt. Das Chlor wird nur langsam absorbirt, erst etwa nach zehnstündigem Einleiten ist die Aufnahme beendigt. Sie bildet eine leicht bewegliche gelbbraune Flüssigkeit, deren Farbe sich von der vielmehr rothen des Zweifach-Chlorschwefels wesentlich unterscheidet. Ausserhalb der Kältemischung verliert sie sofort unter Aufkochen Chlor, indem sie sich stark dabei abkühlt. Folgende Tabelle gibt den Gehalt von Vierfach-Chlorschwefel in bei höherer Temperatur mit Chlor gesättigtem Chlorschwefel an:

Temperatur	Procent SCl_4	Procent SCl_2
— 22°	100·00	0·00
— 15°	41·95	58·05
— 10°	27·62	72·38
— 7°	21·97	78·03
— 2°	11·93	88·07
+ 0·7°	8·87	91·13
+ 6·2°	2·43	97·57

Mit Wasser zersetzt sich der Vierfach-Chlorschwefel lebhaft, indem Salzsäure und schweflige Säure entstehen:

$$SCl_4 + 2H_2O = SO_2 + 4HCl.$$

Auch etwas freier Schwefel bildet sich. Die Menge des letzteren hängt von der Heftigkeit der Zersetzung, d. h. von der Menge des Chlorschwefels im Verhältniss zum Wasser und von der Temperatur des letzteren ab: je heftiger die Zersetzung, desto mehr Schwefel scheidet sich ab. Mit wasser-

freier Schwefelsäure bildet er entweder Thionylchlorür, schweflige Säure und Chlor oder Thionylchlorür und Pyroschwefelsäurechlorid, je nach dem Mengenverhältniss beider Substanzen:

$$SCl_4 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2 + Cl_2$$
$$SCl_4 + 2SO_3 = SOCl_2 + S_2O_5Cl_2.$$

Auf schweflige Säure ist er ohne Wirkung. Mit dem ersten Chlorid der Schwefelsäure, SO_3HCl, entsteht bei niederer Temperatur eine eigenthümliche Verbindung, das Schwefeloxytetrachlorid, $S_2O_3Cl_4$, das später beschrieben werden wird, bei 0° ist die Einwirkung dieselbe, wie auf Schwefelsäureanhydrid, indem Salzsäure abgespalten wird ($SO_3HCl = SO_3 + HCl$). Auf organische Verbindungen, wie Alkohol und Benzoesäure, wirkt nach Carius der Vierfach-Chlorschwefel nach den Gleichungen:

$$SCl_4 + C_2H_5(OH) = HCl + C_2H_5Cl + SOCl_2$$
$$SCl_4 + C_7H_5O(OH) = HCl + C_7H_5OCl + SOCl_2.$$

Das hierbei neben Chloräthyl (C_2H_5Cl) und neben Benzoylchlorid (C_7H_5OCl) sich bildende Thionylchlorür wird aber zum grössten Theil weiter zersetzt:

$$SOCl_2 + C_7H_5O(OH) = HCl + C_7H_5OCl + SO_2.$$

Bei den meisten der genannten Umsetzungen ist es nicht nöthig, reinen Vierfach-Chlorschwefel darzustellen, sondern nur den abgekühlten mit Chlor gesättigten Chlorschwefel mit der betreffenden Substanz unter fortwährendem Einleiten von Chlor zusammenzubringen. Auf diese Weise erhält man z. B. bei 0° aus Schwefelsäureanhydrid und Chlorschwefel gerade auf Thionylchlorür und Pyroschwefelsäurechlorid oder statt des letzteren schweflige Säure und Chlor je nach den angewandten Mengen.

Der Vierfach-Chlorschwefel vermag sich mit einigen anderen Chloriden zu sehr beständigen Verbindungen zu vereinigen, so mit Jodtrichlorid [1]) zu SCl_4, JCl_3, mit Vierfach-Chlorzinn [2]) zu $2SCl_4, SnCl_4$. Erstere bildet orangerothe, wie saures chromsaures Kalium gefärbte Säulen, welche beim Erhitzen im offenen Rohr in Chlor, Chlorjod und Chlorschwefel zerfallen, im geschmolzenen zur braunen Flüssigkeit schmelzen. Sie zerfliesst an der Luft rasch und zersetzt sich mit Wasser unter Zischen und Abscheidung von Schwefel, mit verdünnter Salpetersäure unter Bildung einer klaren Lösung. Die Verbindung wird erhalten, indem man Chlor in eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff einleitet, bis die anfangs violettrothe Flüssigkeit weinroth geworden ist, wobei sie vorübergehend dunkelbraun wird. Die ausgeschiedenen Krystalle werden von der Mutterlauge getrennt, in ein weites zur Spitze auslaufendes Glasrohr gebracht und dann so lange Chlor darüber geleitet, bis sie nicht mehr an den Wandungen haften. Auch wenn man auf ein Gemenge von 1 Thl. Jod und 2 Thle. Schwefel Chlor einwirken lässt, wird diese Verbindung erhalten. Nach Jaillard's Angabe haben die so erhaltenen Krystalle die Zusammensetzung $SCl_2, 2JCl_3$. Weber's Angabe scheint aber genauer zu sein. Die Verbindung $SnCl_4, 2SCl_4$ entsteht durch Einwirkung

[1]) Weber, Pogg. Ann. **128**, 459; Jahresb. f. 1866, 138. — [2]) H. Rose, Pogg. Ann. **42**, 517; Casselmann, Ann. Chem. Pharm. **83**, 267.

von Chlor auf Schwefelzinn. Sie bildet grosse gelbe Krystalle, welche sich bei 30° fast ohne Zersetzung (am besten im Chlorstrom) sublimiren lassen, über 40° aber in Chlor, Chlorzinn und Chlorschwefel zerfallen (vergl. bei Zinntetrachlorid).

Der Zweifach- und Vierfach-Chlorschwefel gehören in die grosse Classe von Verbindungen, die nicht unzersetzt flüchtig sind, sondern, wie wir eben gesehen, vorher bei einer gewissen Temperatur theilweise zerfallen, sich dissociiren. Bekanntlich sind die Molecüle in einem Gase und, wenn auch weniger lebhaft, in einer Flüssigkeit in fortwährender Bewegung begriffen und ebenso ist dies bei den einzelnen Atomen innerhalb des Molecüls der Fall. Die lebendige Kraft dieser Bewegung ist aber nicht bei allen Molecülen und Atomen gleich gross, sondern weicht in ziemlich weiten Grenzen von der mittleren Grösse derselben ab. Wird nun die Temperatur erhöht, so steigt die lebendige Kraft der Bewegung der Molecüle sowohl, als der sie zusammensetzenden Atome[1]). Es kann daher kommen, dass die Steigerung der inneren Bewegungen bei jenen Molecülen, bei denen sie im Moment schon sehr gross ist, so gross wird, dass sie zu einer vollständigen Trennung der Bestandtheile des Molecüls führt. In diesem Augenblicke beginnt die Dissociation. Diese Trennung kann aber unmöglich alle Molecüle zugleich ergreifen, sondern muss bei jenen zuerst eintreten, bei denen die innere Bewegung grösser ist als bei den übrigen. Diese getrennten Bestandtheile bewegen sich nun selbständig und können, wenn sie einander wieder treffen, sich vereinigen, aber nur dann, wenn bei der Vereinigung keine grössere Bewegung der Bestandtheile resultirt, als jene ist, bei der sie sich trennen mussten. Bei einer bestimmten constanten Temperatur muss folglich die Vermehrung der freien Theilmolecüle so lange fortschreiten, bis die Zahl der sich binnen eines Zeitraumes wieder vereinigenden Molecüle so gross geworden ist, als die Zahl der in derselben Zeit durch Spaltung entstandenen. Von diesem Zeitpunkte an herrscht Gleichgewicht zwischen den Zersetzungen und Verbindungen, so lange die Temperatur sich nicht ändert. Steigt diese aber, so muss die Anzahl der sich spaltenden Molecüle grösser, zugleich die der sich wieder vereinigenden Molecüle kleiner werden und bei weiterem Steigen muss endlich ein Zeitpunkt kommen, wo alle Molecüle sich zersetzen, ohne sich wieder verbinden zu können. In diesem Moment endet die Periode der Dissociation mit dem Eintritt der vollständigen Zersetzung. Hieraus geht hervor, dass die Dissociation keineswegs eine bei einer bestimmten Temperatur beginnende und auch bei dieser sich vollendende ist, sondern dass dieselbe vielmehr von einem bestimmten Temperaturpunkte aus allmälig fortschreiten und erst in einem gewissen Temperaturintervall (Dissociationsumfang) ihr Ende erreichen wird. Diese Darstellung der Dissociation gilt allerdings in aller Strenge nur für Gase, im Grossen und Ganzen aber auch für sich dissociirende Flüssigkeiten. Es erklärt sich daraus sehr leicht die Thatsache, dass beim Einleiten von Kohlensäure in abgekühlten mit Chlor gesättigten Chlorschwefel Zweifach-Chlorschwefel zurückbleibt, während beim Einleiten von Chlor durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid nur ein Umsetzungsproduct von Vierfach-Chlorschwefel Thionylchlorür ($SOCl_2$) erhalten wird. Bei — 2° sind nach der Tabelle S. 605 z. B.

[1]) Die Darstellung folgt Pfaundler, Pogg. Ann. **131**, 60.

in mit Chlor gesättigtem Chlorschwefel 11·93 Proc. Vierfach-Chlorschwefel enthalten, indem nun dieser durch die Wirkung des Schwefelsäureanhydrids in das beständige Thionylchlorür umgewandelt wird, bildet sich durch das fortwährend eingeleitete Chlor sofort wieder von demselben, dieser wird von Neuem in die Verbindung $SOCl_2$ übergeführt und so fort, bis aller vorhandener Chlorschwefel verbraucht ist. Leitet man aber Kohlensäure in den abgekühlten Chlorschwefel ein, so wird der Zerfall der vorhandenen Molecüle SCl_4 begünstigt. Viele Molecüle desselben werden bei der betreffenden Temperatur in Folge ihrer die mittlere lebendige Kraft übersteigenden Atombewegung in SCl_2 und Cl_2 zerfallen, sich aber zum Theil, wie wir früher gesehen, wieder bilden, bis ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Beim Einleiten von Kohlensäure wird aber aus allen in einem bestimmten Zeitraum zerfallenen Molecülen das Chlor stetig fortgeführt werden, so dass schliesslich nur noch Molecüle SCl_2 übrig bleiben. Das Gleiche wiederholt sich bei der Dissociation des Zweifach-Chlorschwefels. Derselbe wird durch einen indifferenten Gasstrom bei irgend einer Temperatur, bei welcher er dissociirt, vollständig in S_2Cl_2 übergeführt.

Schwefel und Brom.

Literatur: H. Rose, Pogg. Ann. **27**, 111. — Balard, Ann. chim. phys. **32**, 337. — Löwig, Das Brom und seine chemischen Verhältnisse, Heidelberg 1829. — P. Guyot, Compt. rend. **72**, 685. — J. B. Hannay, Chem. Soc. J. (2) **11**, 823. — P. Muir, Chem. Soc. J. (2) **13**, 845.

Es ist mit Sicherheit nur eine Verbindung von Schwefel und Brom bekannt, die in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften dem Einfach-Chlorschwefel entspricht.

Bromschwefel. — Formel: S_2Br_2. — Moleculargewicht = 224 (nach Stas 223·46). — In 100: S = 28·62, Br = 71·38.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man 64 Gewichtstheile Schwefel (1 Mol.) in 160 Gewichtstheilen Brom (1 Mol.) auflöst. Die Vereinigung erfolgt unter geringer Wärmeentwicklung, die, wenn beide Substanzen zusammengeschüttelt werden, bedeutender ist. Der Bromschwefel bildet eine klare tiefrothe Flüssigkeit, die am Glase ähnlich wie Quecksilber nicht adhärirt [1]) und dem Einfach-Chlorschwefel ähnlich riecht. Ihr specifisches Gewicht ist nach Hannay 2·629. Sie ist nicht ganz unzersetzt flüchtig. Die Destillation beginnt nach Muir bei 60°, dann steigt das Thermometer rasch auf 190°, und bis 220° geht etwa die Häfte der ganzen Flüssigkeit

[1]) Michaelis, Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Nat. **6**, 297.

über. Der Rückstand im Destillationsgefäss ist eine braune zähe Masse. Der bei 190 bis 200° übergehende Theil noch einmal rectificirt und wieder bei 190 bis 200° für sich aufgefangen, gab bei der Analyse 70·39 Proc. Br, der bei 180 bis 185° übergehende Theil 19·71 bis 20·10 Proc. S, während S_2Br_2 71·38 Procent Br und 28·62 Procent Schwefel verlangt. Danach liegt der Siedepunkt des Bromschwefels in der Nähe von 200° (Muir). Hiermit übereinstimmend fand Michaelis[1]) denselben zwischen 210 und 220°.

Der Bromschwefel löst in der Hitze viel Schwefel auf, der aber beim Erkalten wieder auskrystallisirt. In Wasser sinkt er unter und zersetzt sich langsam in schweflige Säure, Schwefel und Bromwasserstoff. Mit warmem Wasser ist die Zersetzung heftiger und erfolgt zuweilen unter leichter Verpuffung. In dünner Schicht der Luft ausgesetzt, scheidet sich freier Schwefel in schönen Krystallen aus. Derselbe ist in Schwefelkohlenstoff völlig löslich, ebenso der durch Wasser ausgeschiedene amorphe Schwefel. Durch Ammoniak wird der Bromschwefel unter heftiger Wärmeentwicklung zersetzt, indem kein Schwefelstickstoff, sondern Schwefel, Stickgas und Bromammonium sich bilden. Eine Lösung von Bromschwefel in Schwefelkohlenstoff erhitzt sich mit Ammoniak zum Sieden[2]). Mit gewöhnlichem Phosphor bildet der Bromschwefel Phosphorbromür und Schwefel, beim Erhitzen nach Hannay unter Explosion. Amorpher Phosphor ist ohne Wirkung darauf. Mit Jodtrichlorid entsteht Einfach-Chlorschwefel und Bromjod (Hannay).

Setzt man zu Bromschwefel einen Ueberschuss von Brom und leitet dann bei Temperaturen von 15°, 50°, 90° längere Zeit Kohlensäure hindurch, so hat der Rückstand immer die Zusammensetzung S_2Br_2. Bringt man aber ein Gemisch von Brom und Bromschwefel in eine Kältemischung und leitet dann längere Zeit Kohlensäure hindurch, so wird kein Product von constanter Zusammensetzung erhalten (Muir).

Schwefel und Jod.

Literatur: Ann. chim. phys. **88**, 319; Gilb. Ann. **48**, 372. — H. Rose, Pogg. Ann. **27**, 115. — Lamers, J. pr. Chem. **84**, 349. — Sestini, Repert. chim. appl. **5**, 401; Jahresber. f. Chem. 1863, 153. — Guthrie, Chem. Soc. J. **14**, 57; Ann. Chem. Pharm. **120**, 352. — G. vom Rath, Pogg. Ann. **110**, 116.

Jod und Schwefel lassen sich leicht zusammenschmelzen, wobei Wärmeentwicklung stattfindet, und es entstehen beim Erkalten schwarzgraue, strahlig krystallinische, dem Schwefelantimon ähnliche Massen, die schon beim Liegen an der Luft Jod ausgeben und nach Gay-Lussac unter 60° schmelzen. Lässt man die geschmolzene Masse langsam abkühlen, so sondert sie sich in einen specifisch leichteren, jodärmeren, und einen

[1]) Ebendaselbst.

[2]) Enthält das Gemisch gleichzeitig gelösten Phosphor, so erfolgt Entzündung. Guyot nennt ein solches Gemisch flüssiges Feuer (Compt. rend. **72**, 685).

specifisch schwereren, jodreicheren Theil (Sestini). Weingeist entzieht diesen Massen in einiger Zeit alles Jod. Eine bestimmte Verbindung von Jod und Schwefel ist also auf diese Weise nicht erhaltbar. Der *Sulfur jodatum* der *Pharmacopoea germanica* besteht aus 1 Thl. Schwefel und 4 Thln. Jod, ist übrigens ein nur sehr selten gebrauchtes Präparat.

Einfach-Jodschwefel: S_2J_2. Moleculargewicht = 318 (nach Stas = 317·02). — In 100: S = 20·18, J = 79·82.

Diese Verbindung wurde von Guthrie durch Einwirkung von Jodäthyl (C_2H_5J) auf Einfach-Chlorschwefel erhalten:

$$S_2Cl_2 + 2\,C_2H_5J = S_2J_2 + 2\,C_2H_5Cl.$$

Man vermischt die beiden Flüssigkeiten in dem Verhältnisse, dass ein sehr kleiner Ueberschuss von Jodäthyl vorhanden ist (etwa $2^1/_2$ Thle. Jodäthyl und 1 Thl. Chlorschwefel) und lässt sie in einer verschlossenen Röhre 12 Stunden auf einander wirken. Nachdem die Röhre geöffnet worden, braucht man dieselbe nur mit der Hand zu erwärmen, um das entstandene Chloräthyl zu verflüchtigen, der Jodschwefel bleibt in schönen, wie Jod glänzenden Krystalltafeln zurück. Lässt man die gemischten Flüssigkeiten bei Luftzutritt stehen, so verdunstet das Chloräthyl in dem Maasse, als es sich bildet, die zurückbleibenden Krystalle des Jodschwefels sind aber dann verunreinigt durch die Producte der Einwirkung der Feuchtigkeit der Luft auf Chlorschwefel. Nach Henry ist auch das durch Zusammenschmelzen von gleichen Molecülen Jod und Schwefel erhaltene Product sehr schön krystallinisch.

Schwefelhexajodid: SJ_6, bildet sich beim langsamen Verdunsten einer Lösung von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei niederer Temperatur. Bei überschüssigem Jod krystallisirt zuerst dies, bei überschüssigem Schwefel zuerst das Hexajodid aus. Die Verbindung bildet grauschwarze tafelförmige Krystalle vom Aussehen des Jods und ist isomorph mit diesem. Beim Liegen an der Luft verflüchtigt sich das Jod und es hinterbleibt ein Skelett von Schwefel, welches noch die Kanten und Ecken der ursprünglichen Krystalle zeigt (G. vom Rath). Auch durch Weingeist oder concentrirte Kalilauge wird den Krystallen alles Jod entzogen.

Schwefel und Fluor.

Nach G. Gore[1]) bildet sich durch Einwirkung von Schwefel auf geschmolzenes Fluorsilber neben Schwefelsilber Fluorschwefel. Derselbe ist ein schwerer farbloser Dampf, welcher sich unter gewöhnlichem Druck bei 0^0 nicht condensiren lässt. Er greift Glas an, raucht stark an der Luft und hat einen charakteristischen Geruch, welcher zugleich an Chlorschwefel und an schweflige Säure erinnert.

1) Chem. News **24**, 291; Bull. soc. chim. (2) **13**, 187.

Schwefel und Sauerstoff.

Schwefel und Sauerstoff vereinigen sich in vier Verhältnissen zu Oxyden, von welchen zwei mit den Elementen des Wassers sich zu kräftigen Säuren vereinigen.

Oxyde		Säuren	
Schwefelsesquioxyd . . .	S_2O_3		
Schwefeldioxyd	SO_2	Schweflige Säure . . .	H_2SO_3
Schwefeltrioxyd	SO_3	Schwefelsäure	H_2SO_4.
Schwefelheptoxyd . . .	S_2O_7		

Von diesen sind schweflige Säure und Schwefelsäure nebst deren Anhydriden die ältesten und bekanntesten. Das Schwefelsesquioxyd wurde 1875 von Weber, das Schwefelheptoxyd ganz neuerlichst (1878) von Berthelot dargestellt. Das Schwefeldioxyd entsteht durch Verbrennen des Schwefels an der Luft, das Schwefeltrioxyd, wenn das Dioxyd mit Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm geleitet wird, das Schwefelheptoxyd unter Einfluss des elektrischen Funkens auf ein Gemisch von Sauerstoff und Schwefeldioxyd. Das Schwefelsesquioxyd endlich ist durch Einwirkung von Schwefel auf Schwefeltrioxyd dargestellt worden.

Ausser der Schwefelsäure und schwefligen Säure existirt noch eine Reihe anderer Oxysäuren des Schwefels, von denen keine Anhydride bekannt sind:

Hydroschweflige Säure	H_2SO_2
Unterschweflige Säure oder dithionige Säure .	$H_2S_2O_3$
Unterschwefelsäure oder Dithionsäure	$H_2S_2O_6$
Trithionsäure	$H_2S_3O_6$
Tetrathionsäure	$H_2S_4O_6$
Pentathionsäure	$H_2S_5O_6$

Von diesen Säuren ist die hydroschweflige Säure die jüngste; sie wurde 1869 von Schützenberger entdeckt. Die unterschweflige Säure wurde von Thomson und Gay-Lussac, die Unterschwefelsäure von Gay-Lussac und Welter (1819), die Trithionsäure von Langlois (1842), die Tetrathionsäure von Fordos und Gelis (1843) und die Penta-

thionsäure von Wackenroder und Ludwig (1845) entdeckt. Die Namen der letzten drei Säuren sind von *ϑεῖον*, Schwefel, abgeleitet, ebenso die Namen Dithion- und dithionige Säure (Berzelius). Man nennt die Säuren, welche mehr als ein Atom Schwefel im Molecül enthalten, im Allgemeinen Polythionsäuren. Berzelius nannte die Schwefelsäure Monothionsäure, die schweflige Säure monothionige Säure. In Frankreich nannte man früher die letzten vier Säuren *Acide hyposulfuriquesulfuré*, *bisulfuré* u. s. w., also einfach-, zweifach-, dreifachgeschwefelte Unterschwefelsäure.

Ueber die Constitution der Säuren und Oxyde des Schwefels ist schon Einiges S. 512 mitgetheilt; das Nähere wird bei jeder einzelnen Säure besprochen werden.

Schweflige Säure.

Literatur: Foucroy u. Vauquelin, Ann. chim. phys. **24**, 229. — Bussy, Ann. chim. phys. **26**, 63; Pogg. Ann. **1**, 237. — Delarive, Bibl. univ. **40**, 196; Pogg. Ann. **15**, 523.

Formel des Schwefeldioxyds: SO_2. — Moleculargewicht = 64 (nach Stas = 63·9). — Specifisches Gewicht = 2·21328 (Luft = 1), — Volumgewicht = 31·95 (H = 1). — 1 Liter des Gases wiegt bei 0° und 0·76 m Druck 2·862 g. — Zusammensetzung in 100 Thln.: S = 50·0, O = 50·0. — Formel der schwefligen Säure: H_2SO_3. — Moleculargewicht = 82 (nach Stas = 81·86).

Es ist im isolirten Zustande nur das Schwefeldioxyd oder Schwefligsäureanhydrid bekannt, die schweflige Säure selbst nur in wässeriger Lösung.

Das Schwefeldioxyd ist ein farbloses Gas von dem erstickenden Geruche des brennenden Schwefels und in Wasser ziemlich löslich.

Auffallende Eigenschaften und Wirkungen des Dunstes von brennendem Schwefel sind so lange gekannt wie der Schwefel selbst. Die älteren Chemiker hielten die schweflige Säure für Schwefelsäure, erst Stahl unterschied sie von dieser als eine eigenthümliche, phlogistonreichere Säure. Pristley fing 1775 das Schwefligsäuregas über Quecksilber auf, und Lavoisier erkannte seine Natur, erkannte die schweflige Säure als eine Säure des Schwefels, die ärmer an Sauerstoff ist, als die Schwefelsäure.

Das natürliche Vorkommen des Schwefeldioxyds beschränkt sich darauf, dass es aus manchen vulcanischen Herden in beträchtlicher Menge ausgestossen wird.

Schwefeldioxyd (Schwefligsäureanhydrid) entsteht auf mannigfache Weise, und zwar meistens entweder durch Verbrennen und Oxydation von Schwefel oder durch Desoxydation von Schwefelsäure. Es tritt aber auch

als Zersetzungsproduct der Schwefelsäure beim Glühen einiger Schwefelsäuresalze und als Zersetzungsproduct mancher Säuren des Schwefels auf, so der unterschwefligen Säure.

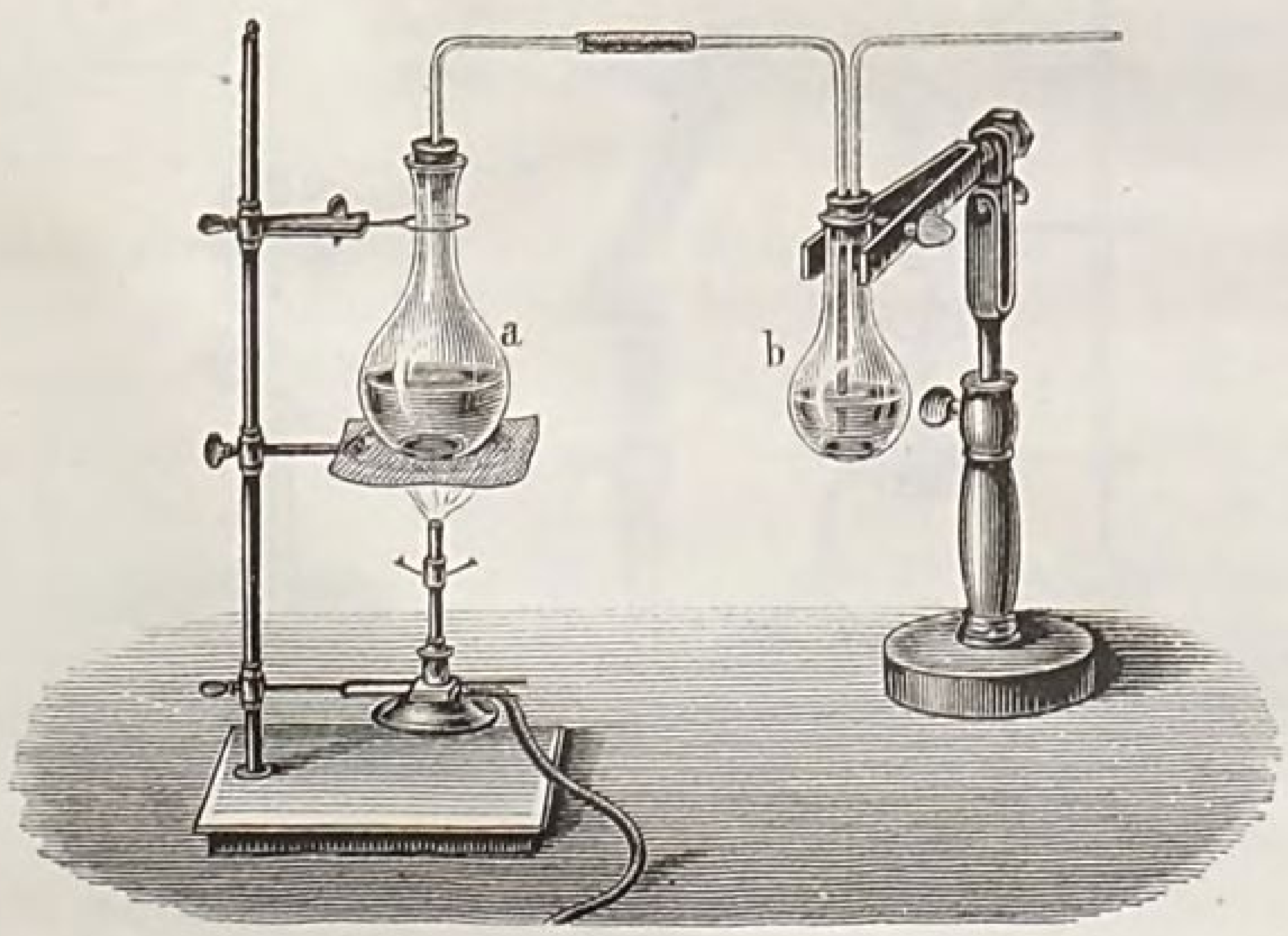
Bei der Darstellung des Schwefligsäuregases entscheidet über das zu befolgende Verfahren, ob es erforderlich ist, das Gas vollkommen rein, völlig frei von jedem anderen Gase zu erhalten, oder ob die Beimengung eines anderen Gases ohne Belang ist, wie in den meisten Fällen.

Man erhält reines Schwefligsäuregas durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Kupfer oder Quecksilber. Die Metalle werden auf Kosten eines Antheils der Schwefelsäure oxydirt, diese dadurch zu schwefliger Säure reducirt, und das gebildete Metalloxyd setzt sich mit Schwefelsäure zu schwefelsaurem Salz und Wasser um:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Der in Fig. 216 abgebildete Apparat kann zur Darstellung des Gases auf diesem Wege dienen. Man übergiesst in dem Kolben Kupfer, in Gestalt

Fig. 216.



von dünnem Blech oder Drehspänen, mit concentrirter englischer Schwefelsäure und befestigt ihn über dem Bunsen'schen Brenner, wie ersichtlich, nach aufgesetztem Korke mit Ableitungsrohre. Es ist zweckmässig, ein Drahtnetz unterzulegen. Erst bei ziemlich hoher Temperatur beginnt die Entwickelung, wird dann aber leicht stürmisch, so dass es gerathen erscheint, sobald die Entwickelung im Gang, die Flamme zu verkleinern. In den kleinen Kolben, welcher als Waschflasche dient und statt dessen begreiflich auch eine kleine Woulff'sche Flasche dienen kann (siehe Fig. 52, S. 95), bringt man ein wenig einer Lösung von schwefelsaurem Natrium (Glaubersalz). Das Gas gibt hier die etwa mitgerissene oder verdampfte Schwefelsäure und einen Theil des übergehenden Wassers ab. Muss das Gas völlig frei von Schwefelsäure und auch trocken sein, so lässt man es noch durch eine Röhre gehen, welche schwefelsaures Kalium in Stücken enthält, und schliesslich eine Trockenröhre (Chlorcalcium) passiren. Das Schwefelsäuresalz hält die Schwefelsäure zurück, weil es sich mit derselben zu saurem Salz verbindet. Für die meisten Zwecke genügt aber einfaches Trocknen

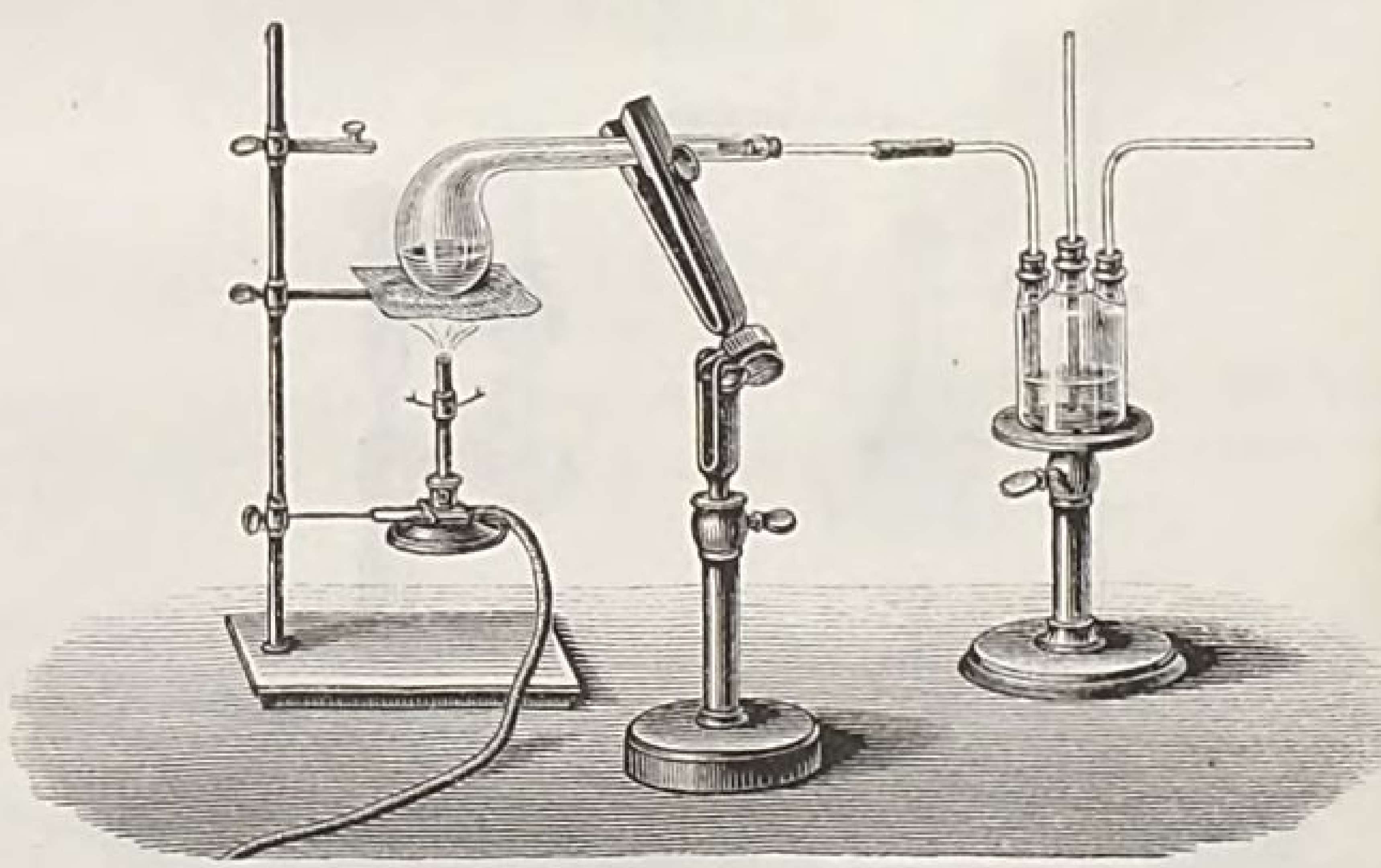
mit concentrirter Schwefelsäure. Ueber Wasser kann man das Gas nicht auffangen, man muss Quecksilber dazu anwenden; es wird zu bedeutend von Wasser absorbirt.

Sehr rein wird Schwefligsäuregas auch erhalten durch Erhitzen von Schwefel und Kupferoxyd:

$$2\,CuO \text{ und } 2\,S \text{ geben: } Cu_2S \text{ und } SO_2.$$

Man gibt ein Gemenge von 3 Thln. Kupferoxyd und 1 Thl. gepulvertem Schwefel in eine strengflüssige, hinten zugeschmolzene Glasröhre, schüttet obenauf eine Lage reines Kupferoxyd und erhitzt die Röhre in einem Verbrennungsofen (Seite 5), nachdem man in derselben ein Gasleitungsrohr, auch, wenn das Gas trocken sein soll, vor diesem eine Chlorcalciumröhre, mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt hat. Zuerst wird nur der Theil der Röhre erhitzt, welcher das reine Kupferoxyd enthält; wenn dieses glüht, schreitet man mit dem Erhitzen nach hinten zu fort. Auch

Fig. 217.



eine Retorte kann zum Erhitzen des Gemenges dienen, wie dies Fig. 217 zeigt, aber man ist dann nicht so sicher, dass nicht ein Theil des Schwefels unverändert verdampft.

Wird Braunstein, also Mangansuperoxyd, auf gleiche Weise mit Schwefel erhitzt, so resultirt ebenfalls Schwefligsäuregas. Bei Anwendung von 4 Thln. Schwefel und $5^1/_2$ Thln. Braunstein bleibt Schwefelmangan zurück, das sich zum Entwickeln von Schwefelwasserstoffgas benutzen lässt; bei Anwendung von 1 Thl. Schwefel auf $5^1/_2$ Thle. Braunstein ist der Rückstand Manganoxydul:

1. MnO_2 und $2\,S$ geben: MnS und SO_2.
2. $2\,MnO_2$ und S geben: $2\,MnO$ und SO_2.

Das auf diese Weise bereitete Gas kann Sauerstoffgas und Kohlensäuregas beigemengt enthalten.

E. Stolba[1]) findet es zur Entwickelung von Schwefelsäuregas vortheilhaft, eine Mischung von 2·4 Thln. gepulvertem entwässerten schwefel-

[1]) J. pr. Chem. 99, 54.

sauren Eisenoxydul und 1 Thl. Schwefel in einer Retorte oder einem Kolben zu erhitzen. Geschieht das Erhitzen über der Lampe, so ist die Schicht der Mischung nur einen Zoll hoch zu nehmen; bei Anwendung von Kohlenfeuer kann sie höher sein. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$FeSO_4 + 2S = FeS + 2SO_2.$$

Das zurückbleibende Schwefeleisen ist sehr pyrophorisch und kann zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff angewandt werden. Noch leichter findet die Entwickelung des Gases beim Erhitzen einer Mischung von 1 Thl. entwässertem schwefelsauren Kupfer und 3 Thln. Schwefel statt. Es hinterbleibt Einfach-Schwefelkupfer. Man muss bei dieser Darstellungsweise der schwefligen Säure weite Glasröhren anwenden, um Verstopfen durch verdampften Schwefel zu vermeiden[1]).

Auch beim Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Schwefel entwickelt sich schweflige Säure[2]):

$$2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O.$$

Nach Anthon[3]) findet die Entwickelung sehr gleichmässig statt und ist daher als Darstellungsmethode zu empfehlen. Nach Melsens[4]) muss man zur Erzielung eines regelmässigen Stromes Bimsteinstücke hinzufügen.

Wie schon oben gesagt, ist das Schwefligsäuregas farblos und hat es den bekannten stechenden Geruch des brennenden Schwefels. Es lässt sich nicht einathmen, wirkt erstickend; selbst in geringer Menge der Luft beigemengt, erregt es heftigen Husten, wie man häufig am brennenden Schwefel zu beobachten Gelegenheit hat. Bei plötzlichem Einathmen von viel Schwefligsäuregas, z. B. beim Springen eines Apparates, treten neben Husten Brustbeklemmungen ein, wobei Blut aus Mund und Nase stürzt. Arbeiter, welche dem Gase andauernd ausgesetzt sind, bekommen ein bleiches, krankes Aussehen, werden appetitlos und leiden an widerlichem Geschmack oder Geschmacklosigkeit, Schmerz in der Herzgrube, Verstopfung und Kopfschmerz. Thiere gehen in dem Gase sehr bald unter Krämpfen zu Grunde, Vögel sind am empfindlichsten dagegen. Auch auf die Pflanzen ist das Gas von sehr schädlichem Einfluss, daher gedeiht die Vegetation in der Nähe von Schwefelschmelzereien nicht (S. 521). Nach Stöckhardt[5]) sind Nadelhölzer empfindlicher gegen das Gas als Laubhölzer. — Dass es beim Verbrennen von Schwefel in Luft oder Sauerstoffgas unter allen Umständen entsteht, beweist, dass es selbst nicht brennbar ist, dass es nicht direct höher oxydirt werden kann. Es hält aber auch, wie das Kohlensäuregas, den Sauerstoff so innig gebunden, dass brennbare Körper darin nicht brennen können. Nur in hoher Temperatur entziehen ihm Körper, welche ein grosses Vereinigungsstreben zum Sauerstoff haben, den Sauerstoff, so Wasserstoff, Kalium, Kohle. Dass es, für sich erhitzt, eine hohe Temperatur ertragen kann, ohne zersetzt zu werden, zeigt schon seine Entstehung in hoher Temperatur, z. B. beim Verbrennen des Schwefels.

[1]) Vgl. Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 293. — [2]) Dumas, Traité de Chimie 1, 149. — [3]) Dingl. pol. J. 150, 379. — [4]) Compt. rend. 76, 92. — [5]) Polyt. Centralbl. 1850, 260.

Das specif. Gewicht des Schwefligsäuregases ist von Gay-Lussac zu 2·255, von Berzelius zu 2·247, von Thomson zu 2·222, von Buff zu 2·2277 gefunden worden. Sauerstoffgas, wenn darin Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrennt, ändert das Volumen nicht, wie man mittelst des in Fig. 218 abgebildeten Apparates erkennen kann. Man bringt trocknes Sauerstoffgas über Quecksilber in die gekrümmte Röhre und dann in die Krümmung ein Stück Schwefel. Beim Erhitzen des Schwefels verbrennt derselbe zu Schwefligsäuregas und nach dem Erkalten zeigt sich weder eine Vergrösserung des Volumens des Gases, noch eine auffallende Verminderung (siehe unten). Einen ebenfalls sehr zweckmässigen, etwas eleganteren Apparat [1]) zeigt Fig. 219. Die auf den einen Schenkel des Vorlesungseudiometers angeblasene Glaskugel ist durch einen eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen, durch welchen zwei starke Kupferdrähte hindurchgehen. Der eine trägt einen kleinen Verbrennungslöffel, der andere einen dünnen Platindraht, welcher das in dem Löffel befindliche Stückchen Schwefel berührt. Die Kugel wird mit Sauerstoff gefüllt, das Quecksilber in beiden Schenkeln ins Niveau gestellt und der Stand desselben abgelesen. Zweckmässig verringert man durch Ausfliessenlassen von Quecksilber den Druck des Gases auf Zweidrittel, um die Heftigkeit der Verbrennung zu mässigen, durch welche sonst ein Springen der Kugel veranlasst werden könnte. Dann bringt man durch den galvanischen Strom den Platindraht zum Glühen, wodurch der Schwefel entzündet wird, lässt nach der Verbrennung abkühlen und giesst so viel Quecksilber zu, dass das Niveau wieder gleich wird. Das Volum ist dann fast genau dasselbe, wie vor der Verbrennung. 1 Vol. Schwefligsäuregas enthält also 1 Vol. Sauerstoffgas. Zieht man daher

Fig. 218.

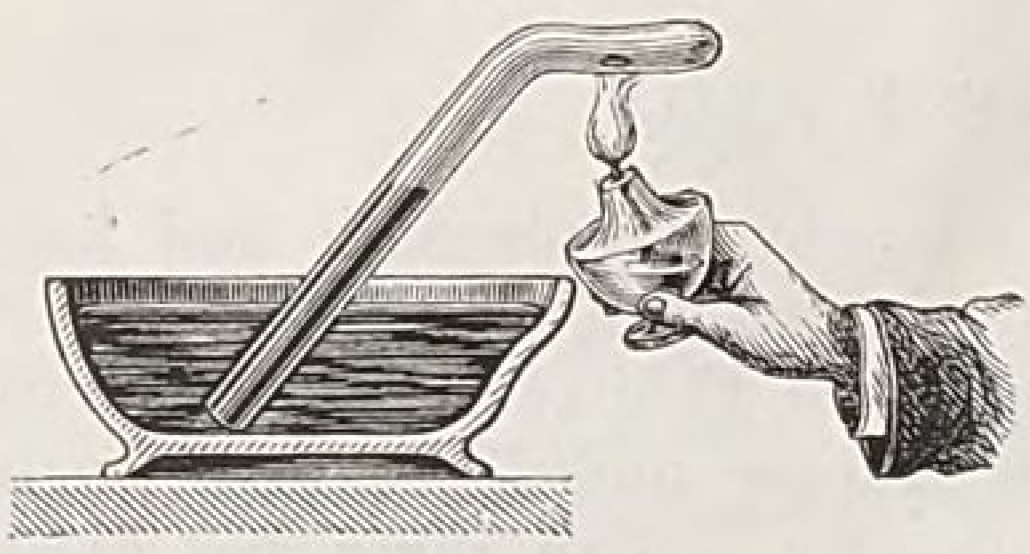
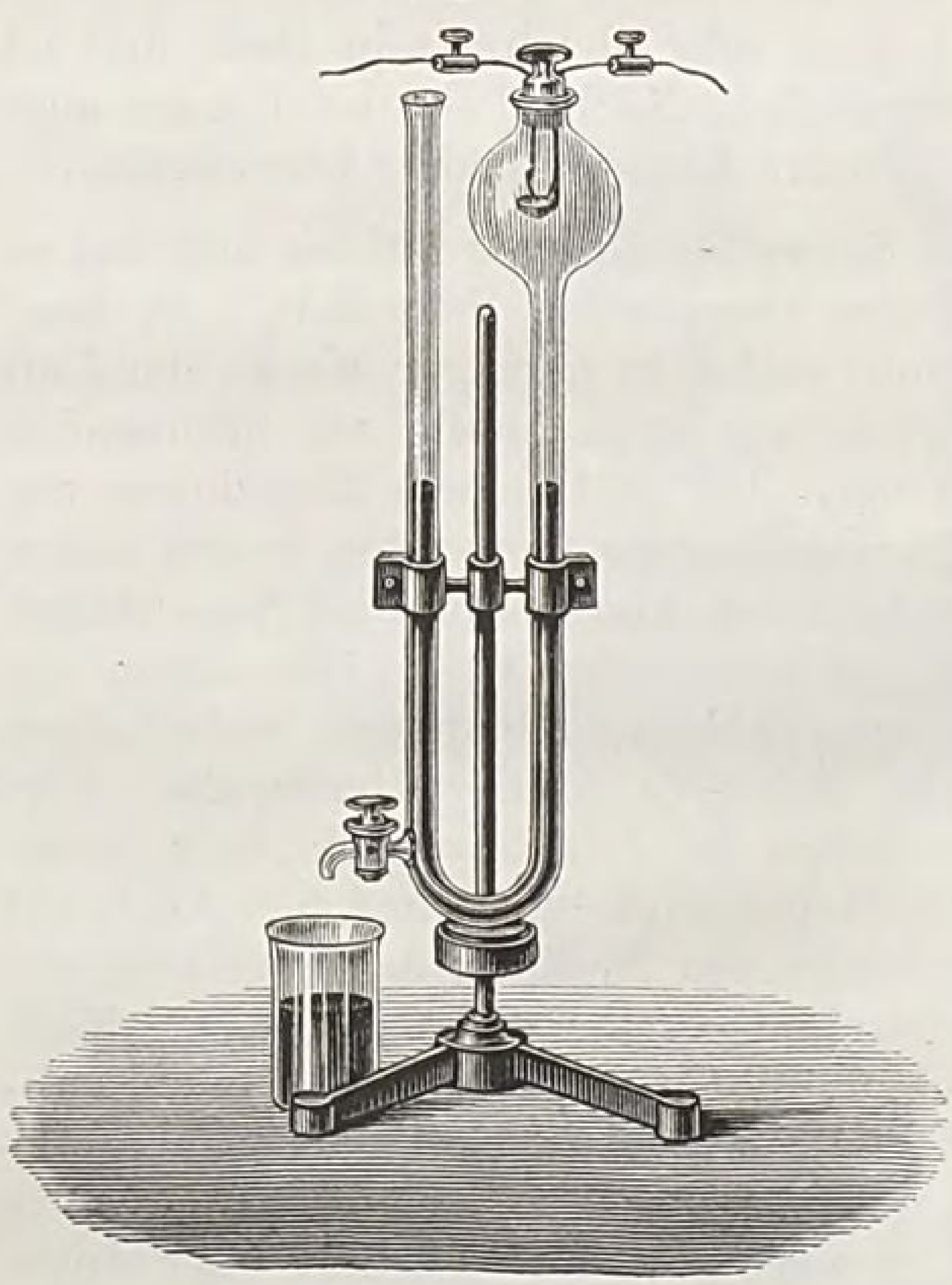


Fig. 219.



von 1 Vol. Schwefligsäuregas	2·247
ab 1 Vol. Sauerstoffgas	1·10563
so bleibt	1·14137

für Schwefeldampf. Diese Zahl ist nahezu das Gewicht von $\frac{1}{2}$ Vol.

[1]) A. W. Hofmann, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 251.

Schwefeldampf; 1 Vol. Schwefligsäuregas entsteht daher aus der Vereinigung von $^1/_2$ Vol. Schwefeldampf und 1 Vol. Sauerstoffgas; es findet Verdichtung im Volumverhältniss 3 : 2 statt, ebenso wie sich die Anzahl der Molecüle vor und nach der Vereinigung wie 3 : 2 verhält (S. 148):

$$\underbrace{S_2 + 2\,O_2}_{3\text{ Mol.}} = \underbrace{2\,SO_2}_{2\text{ Mol.}}$$

Das berechnete specifische Gewicht des Schwefligsäuregases ist danach 2·21328, nämlich:

	1 Vol. Schwefeldampf . .	= 2·2153
	2 Vol. Sauerstoffgas . . .	= 2·21126
	2 Vol. Schwefligsäuregas .	= 4·42656
also	1 Vol. oder specif. Gewicht	= 2·21328.

Die Ursache, weshalb Gay-Lussac und Berzelius das specif. Gewicht der Säure so viel höher fanden, rührt keineswegs von Beobachtungsfehlern dieser Forscher her, sondern davon, dass das Schwefligsäuregas, wie alle coerciblen, zu Flüssigkeit verdichtbaren Gase, in der Nähe des Verdichtungspunktes dem Mariotte'schen Gesetz nicht mehr völlig gehorcht, dass sein Volum in der Nähe dieses Punktes für denselben Druck um einen grösseren Betrag vermindert wird, als das der atmosphärischen Luft und der anderen nicht coerciblen Gase. Wenn z. B. der Druck P einmal = 697·83 mm ist, ein andermal P_1 = 1341·58, so ist (wenn V und V_1 die entsprechenden Volume sind) $\frac{P\,V}{P_1\,V_1} = 1{\cdot}02088$, während dieser Quotient nach dem Mariotte'schen Gesetz = 1 sein müsste (Regnault[1]). Als H. Amagat[2]), von dem Atmosphärendruck ausgehend, das Gas auf die Hälfte des ursprünglichen Volums brachte, erhielt er folgende Werthe für das Verhältniss $\frac{P\,V}{P_1\,V_1}$:

bei 15° . .	1·0185	bei 150° . .	1·0032
„ 50° . .	1·0110	„ 200° . .	1·0021
„ 100° . .	1·0054	„ 250° . .	1·0016.

Demnach nimmt mit steigender Temperatur die Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze regelmässig ab, so dass dieselbe bei 100° nur noch gering ist, wenn auch grösser als die der Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Wegen dieser Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze zeigt sich auch eine geringe Verminderung des Volumens, wenn Schwefel in Sauerstoffgas verbrennt; das entstandene Schwefligsäuregas wird durch den Atmosphärendruck stärker zusammengedrückt, als es das Sauerstoffgas wurde. Der Ausdehnungscoefficient weicht ebenfalls von dem der Luft ab, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur; er ist nach:

Regnault	zwischen 0° und 100° C. . . .	0·3845
Magnus	„ 0° „ 100° C. . . .	0·3856

[1]) Jahresb. f. Chem. 1863, 89. — [2]) N. Arch. phys. nat. **40**, 320; **41**, 365; Compt. rend. **73**, 183. Vgl. Compt. rend. **68**, 1170.

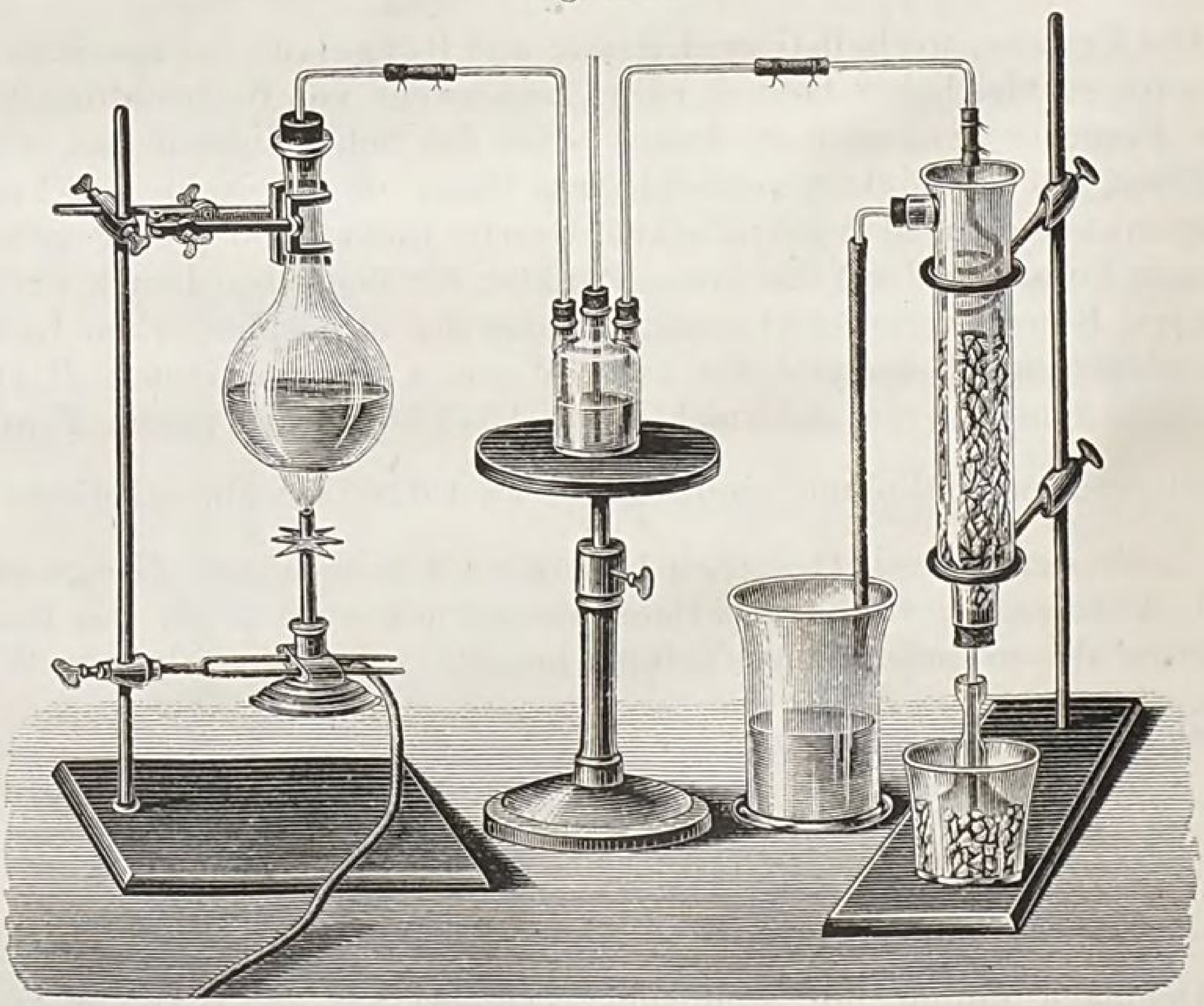
H. Amagat[1]):

		(für je 1⁰)
zwischen 0⁰ und 10⁰	. .	0·004233
„ 10⁰ „ 20⁰	. .	0·004005
bei 50⁰	. .	0·003846
„ 100⁰	. .	0·003757
„ 150⁰	. .	0·003718
„ 200⁰	. .	0·003695
„ 250⁰	. .	0·003685.

Der der Luft ist bekanntlich 0·003665.

Die specifische Wärme des Gases ist auf das gleiche Gewicht Wasser bezogen 0·1544, auf das gleiche Volum Luft bezogen 0·3414 (Regnault[2]).

Fig. 220.



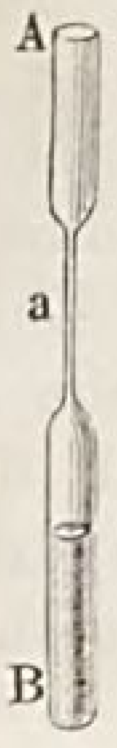
Die Bildungswärme desselben ist nach Favre und Silbermann 71070, nach Berthelot[3]) 69100 Wärmeeinheiten (pro Molecül).

Das Schwefligsäuregas lässt sich schon durch mässige Kälte allein, ohne Anwendung von Druck verdichten. Zur Verdichtung kleinerer Mengen kann ein U-förmiges Rohr oder, falls die Flüssigkeit nicht gleich verbraucht werden soll, ein (unten abgebildetes) ausgezogenes Glasrohr dienen. Letzteres ist nur so weit oben verengt, dass das Gaszuleitungsrohr hindurchkann und bis über die Mitte des Rohres in dieses hineinragt. Um grössere Mengen zu verdichten, bedient man sich des Apparates Fig. 220. Das Gas wird aus Kupfer und Schwefelsäure entwickelt, durch con-

[1]) N. Arch. phys. nat. 40, 320; 41, 365; Compt. rend. 73, 183. — [2]) Jahresb. f. Chem. 1863, 84. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 897.

centrirte Schwefelsäure getrocknet und dann durch eine mit Eis und Kochsalz abgekühlte Spiralröhre hindurchgeleitet, in welcher es sich verdichtet. Auch das Kölbchen, in welchem das verflüssigte Gas aufgesammelt wird, muss sich natürlich in einer Kältemischung befinden. Will man die Flüssigkeit aufbewahren, so schmilzt man den ausgezogenen Hals des Kölbchens ab. Zieht man es vor, dieselbe in Glasröhren zu bringen, so zieht man diese zuvor in der Fig. 221 abgebildeten Weise aus. Der obere Theil *A* dient als Trichter, der untere Theil *B* zur Aufnahme der Säure. Man lässt erst einen Tropfen der Säure in *B* fallen, er verwandelt sich in Gas, das die Luft verdrängt; dann giesst man mehr Säure in den Trichter und stellt *B* in eine Kältemischung. In Folge der Verdichtung des Gases fliesst die Säure nach *B*. Während die Röhre noch in der Kältemischung steht, schmilzt man sie bei *a* mit dem Löthrohre ab und zu.

Fig. 221.



Um mit dem flüssigen Anhydrid in Vorlesungen zu operiren, haben Wöhler[1]) und A. W. Hofmann[2]) zweckmässige Apparate angegeben, die in Fig. 222 und Fig. 223 abgebildet und durch die Zeichnung verständlich sind. Beim Füllen werden die Apparate wie gewöhnlich in eine Kältemischung von Salz und Eis gestellt. Bei dem Apparat Fig. 223[3]) ist nach Hofmann die Verdichtung des durch das Rohr *a* eingeleiteten Anhydrides so vollständig, dass, nachdem die Luft aus dem Apparat ausgetrieben, selbst bei rascher Entwickelung kaum mehr Schwefligsäuregas entweicht. Wenn der gefüllte Apparat nicht gebraucht wird, so steht er mit einem Kork befestigt in einem Wasser enthaltenden Glascylinder, dessen Boden mit einem Propfen von Werg oder Baumwolle bedeckt ist. Will man etwas Schwefligsäureanhydrid aus dem Apparate ablassen, so öffnet man momentan die Hähne auf beiden Seiten der Kugel, um die Luft durch das Gas zu verdrängen, schliesst alsdann den oberen Hahn und lässt, indem man den Apparat umdreht, etwas Anhydrid durch seinen eigenen Druck aus dem Cylinder in die Kugel treiben, alsdann schliesst man den Hahn zwischen beiden Gefässen und bringt den Apparat in seine ursprüngliche Stellung zurück. Nun wird der Druck in der Kugel von Neuem durch Oeffnen des äusseren Hahnes etwas vermindert und der Zwischenhahn, während der Apparat wiederum umgedreht ist, nochmals geöffnet, um eine neue Quantität flüssigen Anhydrids in die Kugel treten zu lassen. Indem man dieses Spiel mehrfach wiederholt, gelingt es leicht, die für einen Versuch nöthige Menge von

Fig. 222.

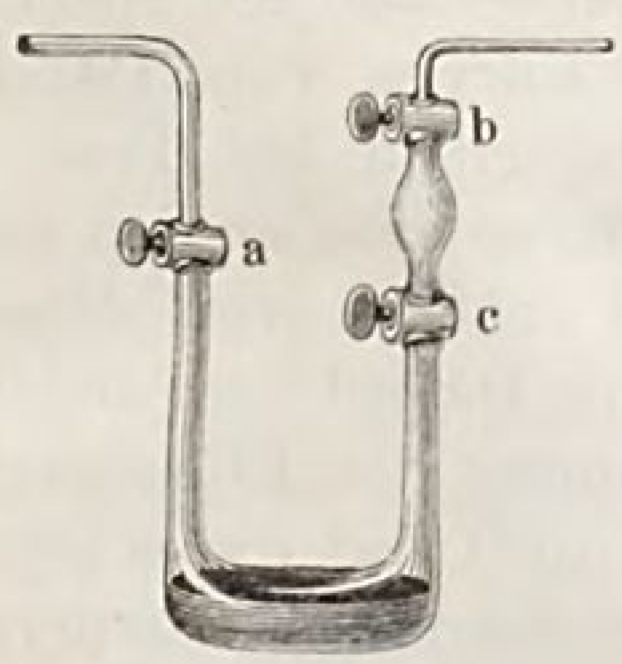
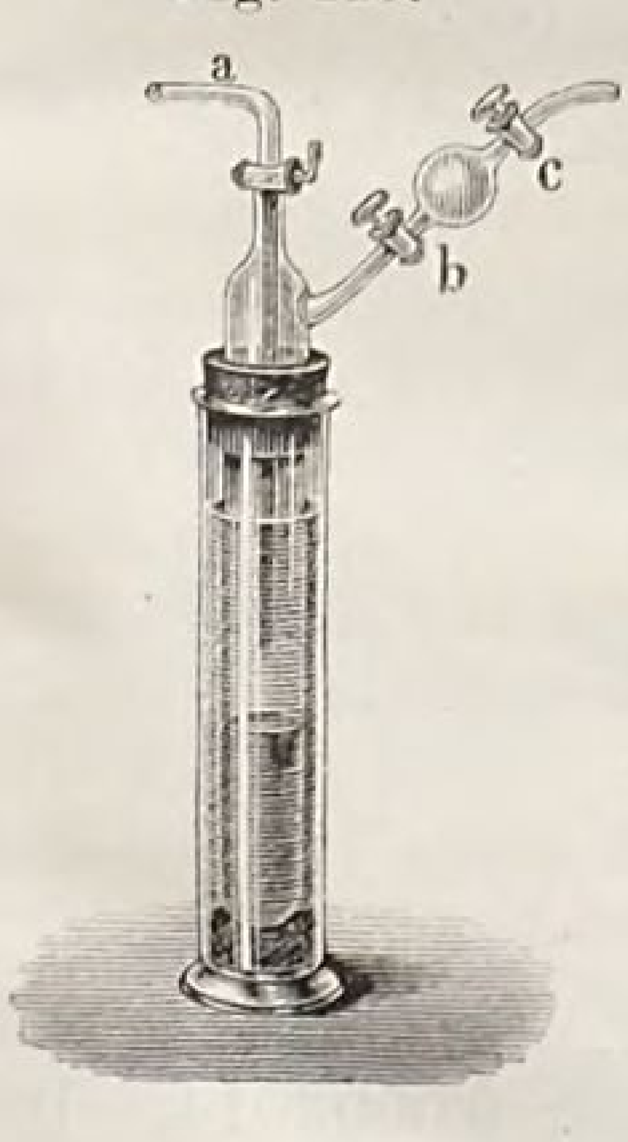


Fig. 223.



[1]) Ann. Chem. Pharm. **137**, 371. Bei dem ursprünglich von Wöhler angegebenen Apparat fehlt die Ausbuchtung zwischen *b* und *c* und der Hahn *c*, Fig. 222. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 262.

[3]) Der Apparat wird von C. F. Geissler angefertigt.

Säure in der Kugel anzusammeln. Man hat nunmehr bei dem Versuch nur den Apparat von Neuem umzudrehen und den äusseren Kugelhahn zu öffnen, um die ganze in der Kugel angesammelte Flüssigkeit auszutreiben, während der Inhalt des Hauptreservoirs unberührt bleibt. Der Apparat Fig. 222 wird ganz ebenso gehandhabt.

Auch durch den eigenen Druck kann man das Gas verflüssigen. Man bringt dazu in den einen Schenkel eines knieförmig gebogenen Rohres, wie es Fig. 134, S. 285 abgebildet ist, 1 Thl. Schwefelblumen und 5 Thle. Schwefelsäureanhydrid, schmilzt den anderen Schenkel zu, bringt ihn in kaltes Wasser und erhitzt das Ende des Rohres, in welchem sich die Mischung befindet, gelinde. Es setzt sich dann das Schwefelsäureanhydrid mit dem Schwefel um, indem gerade auf Schwefligsäureanhydrid entsteht:

$$2\,SO_3 + S = 3\,SO_2.$$

Dies wird unter dem eignen Druck flüssig und destillirt in dem abgekühlten Schenkel. Melsens[1]) bringt in den einen Schenkel statt des genannten Gemisches mit Schwefligsäuregas gesättigte Holzkohle.

Das flüssige Schwefeldioxyd, das flüssige Anhydrid der schwefligen Säure, ist eine farblose, dünne Flüssigkeit, welche bei — 20⁰ ein specifisches Gewicht von 1·4911 (Pierre[2]), bei 0⁰ ein solches von 1·4333 (Andréeff[3]) besitzt. Der Ausdehnungscoefficient derselben bei Temperaturen oberhalb ihres Siedepunktes wächst sehr rasch, so dass er den der Luft schon bei Temperaturen erreicht, die noch weit entfernt von denen sind, wo die Flüssigkeit sich in begrenzten Räumen in Dampf verwandelt und dass bei noch höheren Temperaturen die Ausdehnung der Flüssigkeit beträchtlich grösser wird als die der Luft. Ch. Drion[4]) hat die scheinbaren Ausdehnungscoefficienten und Volume bei verschiedenen Temperaturen bestimmt:

Temperatur	Volum	Ausdehnungs-coefficient für 1⁰
0⁰	1·00000	0·001734
10⁰	1·01806	0·001878
50⁰	1·10607	0·002585
80⁰	1·19664	0·003608
100⁰	1·27958	0·004859
120⁰	1·39797	0·007565
130⁰	1·48365	0·009571

Der Zusammendrückungscoefficient ist nach L. Cailletet[5]) bei 606 Atmosphären und — 14⁰ für die flüssige Säure = 0·0003014. Die Verflüssigungswärme des Gases ist 5644 Wärmeeinheiten[6]).

[1]) Compt. rend. 77, 781. — [2]) Ann. chim. phys. (3) 21, 336. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 110, 1. — [4]) Ann. chim. phys. (3) 56, 5. Vgl. E. Andréeff, Ann. Chem. Pharm. 110, 1. — [5]) Compt. rend. 75, 77. — [6]) Favre, Ann. chim. phys. (5) 1, 209.

Das Schwefeldioxyd siedet unter gewöhnlichem Luftdruck, nach Faraday bei — 10°, nach Pierre[1]) bei — 8°, nach Bunsen bei — 10·5°, nach Regnault[2]) bei — 10·08°. Oberhalb dieser Temperatur kann es daher nur durch den Druck, welchen sein Dampf in geschlossenen Gefässen auf es selbst ausübt, theilweise im flüssigen Zustande verharren, die Gefässe (Glasröhren oder Flaschen), in denen es aufbewahrt werden soll, müssen deshalb stark sein. Nach Regnault[3]) ist die Spannkraft desselben bei

— 25°	373·79	mm Quecksilber,
20	479·46	„ „
10	762·49	„ „
0	1165·06	„ „
+ 10	1719·55	„ „
20	2462·05	„ „
30	3431·80	„ „
40	4670·23	„ „
50	6220·01	„ „
60	8123·80	„ „
65	9221·40	„ „

Die Spannkraft lässt sich durch die Interpolationsformel

$$\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

ausdrücken, wenn F die Spannkraft in Millimetern Quecksilberhöhe, t die in Centigraden ausgedrückte Temperatur T des Gases + einer gewissen Zahl bedeutet. Die Constanten dieser Formel sind: $a = 5·6663790$, $b = -3·0146890$, $c = -0·1465400$, $\log \alpha = 0·9972989 - 1$, $\log \beta = 0·9872900 - 1$, $t = T + 28$ [4]). Um die Verdichtung des Gases durch Druck zu demonstriren, füllt man eine starkwandige Glasröhre von etwa 5 mm Lichte, die unten zu einer stumpfen Spitze ausgezogen ist, mit dem Gas und drückt dasselbe mit einem Piston, welches aus einem mit Fett bestrichenen Kautschukstopfen besteht, der mit einem eisernen Stiel versehen ist, kräftig zusammen. So wie das Gas auf etwa ein Fünftel des ursprünglichen Volums zusammengepresst ist, sammeln sich Tropfen der flüssigen Verbindung in der Spitze an und verflüchtigen sich wieder, sobald man den Druck aufhebt (Roscoe und Schorlemmer).

Bei gewöhnlicher Temperatur verdampft das flüssige Anhydrid äusserst rasch, und in Folge davon erniedrigt sich die Temperatur sehr bedeutend. Deshalb erhält sich der noch nicht verdunstete Antheil einige Zeit flüssig. Ein Weingeistthermometer, dessen Kugel mit Baumwolle umwickelt ist, fällt auf — 57° C., wenn man es bei + 10° C. mit der flüssigen Säure benetzt, und unter der Glocke der Luftpumpe fällt es sogar auf — 68° C. Chlorgas, Ammoniakgas, Cyangas, welche man durch eine Kugelröhre leitet, deren mit Baumwolle umwickelte Kugel auf gleiche Weise durch flüssiges Schwefligsäureanhydrid abgekühlt wird, verdichten sich in derselben zu Flüssigkeit. Uebergiesst man in einem Schälchen befindliches Quecksilber mit dem verdichteten Anhydrid und leitet dann einen Luft-

[1]) Compt. rend. 76, 214. — [2]) Jahresbericht f. Chem. 1863, 70. — [3]) Compt. rend. 50, 1063; Pogg. Ann. 111, 402. — [4]) Jahrber. f. 1863, 67.

strom auf die Oberfläche desselben, so gefriert das Quecksilber und lässt sich wie ein Stück Silber auf den Experimentirtisch werfen. Zum Gelingen dieses Versuches ist nicht zu wenig Anhydrid und ein kräftiger Luftstrom nöthig.

Giesst man das flüssige Anhydrid in Wasser, dessen Temperatur einige Grade über 0° beträgt, so verflüchtigt sich sogleich ein Theil, ein anderer löst sich in dem Wasser auf und noch ein anderer Theil sinkt, als schwerer ölartiger Körper, zu Boden. Wird es in diesem Zustande unter dem Wasser mit einem starren Körper berührt, z. B. mit einem Glasstabe, so geräth es ins Kochen und das Wasser erstarrt an der Oberfläche oder selbt durch seine ganze Masse hindurch (siehe unten).

Bringt man nach Dufour [1]) das verdichtete Anhydrid in eine auf — 15° erkältete Mischung von Schwefelsäure und Wasser von demselben specif. Gewicht, so dass es darin schwebende Kugeln bildet, und erwärmt dann, so bleibt das Schwefligsäureanhydrid auch noch oberhalb — 10° flüssig bis zu 0°, und manchmal selbst bis zu + 8°. Das Sieden tritt aber immer sofort mit grosser Heftigkeit ein, wenn eine solche Kugel mit einem festen Körper in Berührung kommt.

Wird das flüssige Anhydrid unter der Glocke der Luftpumpe rasch verdampft, so erkaltet der zurückbleibende Antheil bis zum Festwerden (Bussy). Mitschell brachte das flüssige Anhydrid bei — 80° C. zum Erstarren dadurch, dass er das Gefäss mit demselben in ein Gemenge von starrer Kohlensäure und Aether stellte; Faraday fand den Erstarrungspunkt bei — 76·1° C. liegend [2]).

Das flüssige Anhydrid löst etwas Phosphor, Schwefel, Jod (S. 437), Brom (S. 396), auch Colophonium und andere Harze. Mit Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform, und beim Erwärmen auch mit Benzol ist es etwas mischbar, dagegen gar nicht mit concentrirter Schwefelsäure (Sestini) [3]). Flüssiges Schwefelsäureanhydrid ist dagegen mit flüssigem Schwefligsäureanhydrid in jedem Verhältniss mischbar. Es leitet den elektrischen Strom nicht [4]), hat eine lichtbrechende Kraft, die ungefähr gleich der des Wassers ist (Faraday, Delarive) und röthet Lackmuspapier anfangs nicht, nach einiger Zeit etwas, wahrscheinlich indem dem Papier Wasser entzogen wird [5]).

Wie schon oben angegeben, ist das Schwefligsäuregas sehr beständig. Beim Hindurchleiten durch ein glühendes Rohr (ohne Druck) wird es nicht verändert. Wird es aber im geschlossenen Raume auf 1200° erhitzt, oder lässt man den Funkenstrom eines Inductionsapparates hindurchgehen, so zerfällt es in Schwefel und Schwefelsäureanhydrid:

$$3SO_2 = 2SO_3 + S.$$

Diese Zersetzung dauert aber nur so lange, bis das gebildete Schwefelsäureanhydrid eine gewisse Dampftension erreicht hat, alsdann hört sie auf. Bringt man aber etwas concentrirte Schwefelsäure in das Eudiometer, so dass das Schwefeltrioxyd beständig absorbirt wird, so wird das

[1]) Ann. Chem. Pharm. **56**, 155. — [2]) Compt. rend. **53**, 846; Ann. Chem. Pharm. **121**, 168. — [3]) Bull. soc. chim. (2) **10**, 226; Zeitschr. Chem. 1868, 718. — [4]) Magnus, Pogg. Ann. **104**, 533. — [5]) Wilson, Chem. Soc. J. **1**, 332.

Gas vollständig zersetzt [1]). Nach Morren [2]) zersetzt auch das Licht das Schwefligsäuregas in ähnlicher Weise. Leitet man Wasserstoff mit dem Gase durch eine glühende Röhre, so entstehen Wasser und Schwefel, leitet man das Gas über glühende Kohlen, so entstehen Kohlensäure und Schwefel. Kalium verbrennt in dem trocknen Gase lebhaft beim Erhitzen und lässt einen gelben Rückstand, welcher aus Kaliumpolysulfuret, Hyposulfit und Sulfat besteht. Pulverförmiges Zinn wird noch unterhalb seines Schmelzpunktes durch das Schwefligsäuregas unter lebhafter Verbrennungserscheinung in eine gelbe Masse verwandelt, die aus Zinndioxyd und Zinndisulfid besteht; fein vertheiltes Eisen verglimmt je nach der Temperatur mehr oder minder lebhaft unter Bildung von Schwefeleisen und Eisensulfat (Schiff [3]).

Das Schwefligsäuregas ist ziemlich reichlich in Wasser löslich. Die Lösung wird schweflige Säure genannt und enthält vielleicht das Hydrat H_2SO_3. Sie hat den Geruch und Geschmack des Gases, röthet Lackmuspapier stark und bleicht Fernambukpapier. Nach Bunsen und Schönfeld [4]) absorbirt 1 Volum Wasser bei 0·76 m Druck zwischen 0 und 20° bei t^0 $79{\cdot}789 - 2{\cdot}6077\,t + 0{\cdot}029349\,t^2$ Volum SO_2, ein Volum der gesättigten wässerigen Säure enthält dann bei t^0 $68{\cdot}861 - 1{\cdot}87025\,t + 0{\cdot}01225\,t^2$ gasförmige Säure; für Temperaturen zwischen 21 und 40° ist der Absorptionscoefficient $= 75{\cdot}182 - 2{\cdot}1716\,t + 0{\cdot}01903\,t^2$ und der Gehalt der wässerigen Säure an Gas $= 60{\cdot}952 - 1{\cdot}38898\,t + 0{\cdot}00726\,t^2$.

Auch in Alkohol ist das Gas löslich und zwar leichter als in Wasser. Der Absorptionscoefficient ist nach Carius [5]) bei 0·76 m Druck bei $t^0 = 328{\cdot}62 - 16{\cdot}95\,t + 0{\cdot}3119\,t^2$, und das specif. Gewicht der Flüssigkeit $1{\cdot}11937 - 0{\cdot}014091\,t + 0{\cdot}000257\,t^2$. Diesen Gleichungen entspricht folgende Tabelle der Löslichkeitsverhältnisse für Wasser und Alkohol:

[1]) Deville, Compt. rend. **60**, 317; Ann. Chem. Pharm. **135**, 94. — [2]) Compt. rend. **69**, 397. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **117**, 92. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **95**, 2. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **94**, 148.

Temperatur	1 Vol. gesättigte Lösung enthält Volumina Gas		Temperatur	1 Vol. gesättigte Lösung enthält Volumina Gas	
	Wasser	Alkohol		Wasser	Alkohol
0°	68·861	216·40	21°	34·986	93·42
1	67·003	307·70	22	33·910	90·69
2	65·169	199·29	23	32·847	88·24
3	63·360	191·16	24	31·800	86·08
4	61·576	183·32	25	30·766	84·20
5	59·816	175·36	26	29·748	
6	58·080	168·48	27	28·744	
7	56·369	161·49	28	27·754	
8	54·683	154·78	29	26·788	
9	53·021	148·36	30	25·819	
10	51·383	142·22	31	24·873	
11	49·770	136·36	32	23·942	
12	48·182	130·79	33	23·025	
13	46·618	125·50	34	22·122	
14	45·079	120·50	35	21·234	
15	43·564	115·78	36	20·361	
16	42·073	111·34	37	19·502	
17	40·608	107·19	38	18·658	
18	39·165	103·32	39	17·827	
19	37·749	99·74	40	17·013	
20	36·206	96·44			

Th. H. Sims [1]) gibt folgende Tabelle, worin G das Gewicht, V das Volum des von 1 g Wasser absorbirten Gases bei 0·76 m Druck bedeutet:

t	G	V	t	G	V
8°	0·168	58·7	32°	0·073	25·7
12	0·142	49·6	36	0·065	22·8
16	0·121	42·2	40	0·058	20·4
20	0·104	36·4	44	0·053	18·4
24	0·092	32·3	48	0·047	16·4
28	0·083	28·9	50	0·045	15·6

[1]) Chem. Soc. J. **14**, 1; Ann. Chem. Pharm. **128**, 333.

Die Menge des von einer constanten Gewichtsmenge Wasser absorbirten Schwefligsäuregases nimmt, wenn man den Druck variirt, für niedere Temperaturen nicht dem Partialdruck des Gases proportional zu, es ist dies aber um so annähernder der Fall, je höher die Temperatur, und über 40⁰ gehorcht das Gas dem Henry-Dalton'schen Gesetz (vergl. S. 182 u. ff.).

Es geht dies aus folgender Tabelle hervor, worin *P* den Druck angibt, *G* und *V* dieselbe Bedeutung wie vorhin haben.

P	7⁰		20⁰		39·8⁰		50⁰	
	G	*V*	*G*	*V*	*G*	*V*	*G*	*V*
0·05	0·015	5·129	0·009	3·171	—	—	—	—
0·1	0·027	9·421	0·016	5·692	—	—	—	—
0·2	0·050	17·59	0·030	10·62	0·016	5·675	0·012	4·156
0·3	0·073	25·59	0·044	15·34	0·024	8·368	—	—
0·4	0·096	33·51	0·059	20·56	0·031	11·03	0·024	8·275
0·5	0·118	41·42	0·071	24·67	0·039	13·67	0·030	10·32
1·0	0·229	80·01	0·137	47·85	0·077	26·84	0·059	20·51
1·3	0·295	103·00	0·178	62·10	—	—	—	—
1·5	—	—	—	—	0·113	39·65	0·088	30·73
1·9	—	—	0·259	90·53	—	—	—	—
2·0	—	—	—	—	0·149	52·11	0·112	39·07

Das specif. Gewicht der gesättigten wässerigen Säure ist bei 0⁰ = 1·06091, bei 10⁰ = 1·05472, bei 20⁰ = 1·02386, bei 40⁰ = 0·95548 (Bunsen und Schönfeld)[1]).

Nach Anthon[2]) ist das höchste specif. Gewicht, welches die wässerige Säure bei 15⁰ C. erhalten kann, 1·046. Er gibt die folgende Tabelle über den Gehalt bei verschiedenen specif. Gewichten.

Specif. Gewicht	Gehalt in Procenten	Specif. Gewicht	Gehalt in Procenten
1·046	9·54	1·020	4·77
1·036	8·59	1·016	3·82
1·031	7·63	1·013	2·86
1·027	6·68	1·009	1·90
1·023	5·72	1·005	0·95

[1]) Ann. Chem. Pharm. 95, 2. — [2]) Cem. Centr. 1860, 744.

Scott[1]) hat folgende Tabelle der specifischen Gewichte von 0·5 bis 10 Proc. Gehalt bei 15° C. angegeben:

Procent	Specif. Gewicht	Procent	Specif. Gewicht
0·5	1·0028	6·0	1·0328
1·0	1·0056	6·5	1·0353
1·5	1·0085	7·0	1·0377
2·0	1·0113	7·5	1·0401
2·5	1·0141	8·0	1·0426
3·0	1·0168	8·5	1·0450
3·5	1·0194	9·0	1·0474
4·0	1·0221	9·5	1·0497
4·5	1·0248	10·0	1·0520
5·0	1·0275		
5·5	1·0302		

Bei der Absorption des Gases von Wasser werden pro Mol. SO_2 7700[2]) Wärmeeinheiten entwickelt, bei der Lösung der condensirten Säure in Wasser 1500 Wärmeeinheiten.

Concentrirte Schwefelsäure absorbirt nur 0·009 ihres Gewichtes oder das 58fache ihres Volums. Verdünnte Schwefelsäure nimmt um so mehr auf, je verdünnter sie ist[3]). Von Holzkohle wird das Anhydrid lebhaft absorbirt. Nach Favre[4]) nimmt 1 cbcm derselben (= 1·57 g) 165 cbcm des gasförmigen Anhydrides auf. 1 g Gas entwickelt dabei 168 Wärmeeinheiten oder 1 Mol. 10734 Wärmeeinheiten.

Wenn man ein Gemenge von Schwefligsäuregas und anderen Gasen, welche von Wasser in nur unbedeutender Menge absorbirt werden, durch Wasser leitet, so wird begreiflich von diesem das Schwefligsäuregas zurückgehalten und die anderen Gase gehen durch das Wasser hindurch. Deshalb können für die Bereitung der wässerigen schwefligen Säure, der Lösung des Schwefeldioxyds in Wasser, Methoden zur Darstellung des Schwefligsäuregases angewandt werden, bei denen das Gas nicht frei von anderen Gasen resultirt, und diese liefern das Gas weit billiger.

Man entwickelt z. B. das Schwefligsäuregas aus Schwefelsäure mittelst Kohle, gibt in einen Kolben concentrirte englische Schwefelsäure, setzt derselben so viel grobes Kohlenpulver hinzu, dass eine dünnbreiige Masse entsteht, und erhitzt den Kolben über einem Drahtnetze oder in einer Sandcapelle. Das auftretende Gas leitet man, um es von anhängender Schwefelsäure zu reinigen, durch eine Waschflasche, worin sich eine

[1]) Polyt. Centralbl. 1871, 984; 1873, 826. — [2]) Thomsen, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533. — [3]) J. Kolb, Dingl. pol. J. 209, 270. — [4]) Ann. chim. phys. (5) 1, 209.

Lösung von schwefelsaurem Natrium befindet, dann lässt man es in das Absorptionswasser treten. Die Kohle bewirkt eine gleiche Zersetzung der Schwefelsäure wie die Metalle, sie entzieht der Säure Sauerstoff, indem sie zu Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas oxydirt wird, welche sich, neben einer geringen Menge Kohlenwasserstoffgas, die gleichzeitig entsteht, dem Schwefligsäuregase beimengen. Da nun von dem Wasser das Schwefligsäuregas so gut wie allein aufgenommen wird, so ist die Beimengung der anderen Gase gleichgültig. Am wohlfeilsten wird das Schwefligsäuregas für unsern Zweck durch Verbrennen von Schwefel erhalten. Man lässt das von brennendem Schwefel abziehende Gemenge von Schwefligsäuregas und Stickstoffgas über Wasser gehen, das sich in einem flachen, überdeckten Behälter befindet, oder bringt es auf sonst geeignete Weise, z. B. durch ein Rührwerk mit Wasser zusammen (siehe schwefligsaures Natrium).

Leitet man Schwefligsäuregas in Wasser, das durch Einstellen in Schnee oder Eis erkältet ist, oder erkältet man eine gesättigte Lösung des Gases, so entsteht eine blättrig-krystallinische Masse, eine Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser, welche sich durch Pressen zwischen hinreichend kaltem Fliesspapier von der anhängenden Flüssigkeit befreien lässt. Es mag bemerkt werden, dass die Krystallisation oft erst beim Schütteln eintritt. De la Rive fand in den Krystallen 20 Proc. Anhydrid, Döpping[1]) 21 bis 23 Proc. (entsprechend $SO_2 + 11 H_2O$), Pierre[2]) 28 Proc. (entsprechend der Formel $SO_2 + 9\,aq$). Die neueste Untersuchung derselben ist von Schönfeld[3]), sie hat 18·58 Proc. Anhydrid ergeben, was der Formel $SO_2 + 15\,aq$ entspricht, welche 19·1 Proc. SO_2 fordert. Die Krystalle werden wohl mit dem Namen Hydrat der schwefligen Säure bezeichnet; sie sind es natürlich nicht in dem Sinne, in welchem man sonst von Säurehydraten spricht, sondern Verbindungen eines solchen Hydrats mit Wasser, also

$$H_2SO_3 + 8 H_2O,\ H_2SO_3 + 10 H_2O \text{ oder } H_2SO_3 + 14 H_2O$$ [4]).

Ob wirklich mehrere solcher einander sehr ähnliche Hydrate existiren, oder ob einige derselben mit Eis gemischt gewesen sind, bedarf noch der näheren Untersuchung. Die Krystalle sind nach Pierre anscheinend monoklinometrisch, nach Schönfeld Würfel mit abgestumpften Kanten. Sie schmelzen bei 4° C. unter Ausgabe von Schwefligsäuregas und sind schwerer als Wasser. Letzteres löst bei + 10° etwa die Hälfte seines Gewichtes davon.

Wenn man feuchtes Schwefligsäuregas durch stark erkältete Röhren gehen lässt, so entstehen die Krystalle ebenfalls, und in geringer Menge auch beim Verdampfen des flüssigen Anhydrids an der Luft. Die eisartige Masse, welche beim Zusammenbringen des flüssigen Anhydrids mit Wasser sich bildet, wird wesentlich auch aus diesen Krystallen bestehen.

Das Schwefligsäureanhydrid und die schweflige Säure vermögen beide, ersteres schwierig, letzteres sehr leicht, noch Sauerstoff aufzunehmen und dadurch reducirend zu wirken. Dass das trockne Schwefligsäureanhydrid nicht direct Sauerstoff aufzunehmen vermag, ergibt sich, wie oben gesagt,

[1]) Petersb. Acad. Bull. 7, 100. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 68, 228. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 95, 22. — [4]) Döpping war durch einen Rechenfehler zu der Formel H_2SO_3 gekommen, welche man in einigen älteren Lehrbüchern noch angegeben findet.

schon daraus, dass bei dem Verbrennen des Schwefels keine Schwefelsäure entsteht[1]). Lässt man aber ein Gemenge der beiden Gase oder ein Gemenge von Schwefligsäuregas und atmosphärischer Luft durch eine erhitzte Röhre gehen, worin sich Platinschwamm befindet, so entsteht Schwefelsäureanhydrid (SO_3). Mit Ozon bildet Schwefeldioxyd direct Schwefelsäureanhydrid unter Freiwerden von gewöhnlichem Sauerstoff:

$$SO_2 + O_3 = SO_3 + O_2.$$

Mit Chlor vereinigt sich das Gas direct aber nur im Sonnenlicht zu Sulfurylchlorid (siehe dieses) SO_2Cl_2:

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2.$$

Das Nämliche ist der Fall, wenn man Schwefligsäuregas im Dunklen mit Chlor zusammen in Eisessig leitet oder wenn man es über Holzkohle leitet, die mit Chlor gesättigt war (Melsens[2]). Mit einigen Superoxyden verbindet sich das Gas zu Sulfaten. Braunes Bleisuperoxyd gibt z. B. damit weisses schwefelsaures Blei:

$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4.$$

Lässt man trocknes Schwefligsäureanhydrid auf das trockne, auf nassem Wege bereitete Superoxyd einwirken, so erfolgt die Umwandlung unter Erglühen. Um dies zu zeigen, füllt man entweder einen Cylinder mit dem trocknen Gase und wirft das Superoxyd in denselben, oder man leitet das Gas durch eine Kugelröhre, worin sich das Superoxyd befindet.

Die wässerige schweflige Säure nimmt schon beim Stehen an der Luft Sauerstoff auf, indem sie in Schwefelsäure übergeht. Aus diesem Grunde ist die Darstellung einer völlig schwefelsäurefreien wässerigen Lösung von schwefliger Säure sehr schwierig und enthält die in lufthaltigen oder in schlecht verstopften Gefässen aufbewahrte wässerige Säure stets Schwefelsäure. Bei dieser Oxydation werden pro Molecül SO_2 63 634 Wärmeeinheiten entwickelt. Muss die wässerige schweflige Säure durchaus frei von Schwefelsäure sein, so ist es erforderlich, ausgekochtes und in verschlossenen Gefässen erkaltetes Wasser zu deren Darstellung zu verwenden, die Absorptionsflasche mit dem Wasser ganz zu füllen und das fertige Präparat in völlig gefüllten, gut verstopften Flaschen aufzubewahren.

Bringt man wässerige schweflige Säure mit den Halogenen zusammen, so entsteht sogleich Halogenwasserstoff und Schwefelsäure, indem 1 Mol. Wasser zersetzt wird, der Wasserstoff desselben sich mit dem Halogen, der Sauerstoff mit der schwefligen Säure verbindet:

$$Cl_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2HCl + H_2SO_4.$$

Es werden hierbei pro Molecül Chlor 73 907 Wärmeeinheiten entwickelt[3]). Bei Jod geht die vollständige Umsetzung nur in sehr verdünnter Lösung

[1]) Beim Verbrennen von Schwefelverbindungen kann jedoch auch Schwefelsäure entstehen, z. B. beim Verbrennen von schwefelhaltigem Leuchtgas (S. 550). Nach Fortmann (Dingl. polyt. J. **187**, 155) und nach Scheurer-Kestner (Compt. rend. **80**, 1230) entsteht auch beim Rösten der Schwefelkiese eine sehr bedeutende Menge von (wasserfreier) Schwefelsäure (SO_3).

[2]) Compt. rend. **76**, 92. Vgl. S. 288.

[3]) Thomsen, Pogg. Ann. **151**, 194; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1434.

vor sich, da, wie wir früher gesehen (S. 458), Jodwasserstoffsäure und concentrirte Schwefelsäure sich zu schwefliger Säure und Jod umsetzen (vgl. S. 444).

Die Sauerstoffsäuren der Halogene wirken auf wässerige schweflige Säure wie die freien Halogene und Sauerstoff, das heisst, es wird die schweflige Säure theils unmittelbar durch deren Sauerstoff, theils mittelbar in Folge von Wasserzersetzung durch das Halogen in Schwefelsäure verwandelt. Aus unterchloriger Säure (HOCl) und schwefliger Säure entstehen also Schwefelsäure und Salzsäure:

$$H_2SO_3 + HOCl = H_2SO_4 + HCl.$$

Aus Jodsäure scheidet die schweflige Säure zuerst Jod aus:

$$2HJO_3 + 5H_2SO_3 = J_2 + 5H_2SO_4 + H_2O$$

und führt dies dann in Jodwasserstoffsäure über. In ähnlicher Weise wirkt die schweflige Säure noch reducirend auf eine grosse Menge von Verbindungen, welche den Sauerstoff nicht sehr fest gebunden enthalten. Sie scheidet z. B. aus seleniger Säure Selen ab:

$$SeO_2 + 2H_2SO_3 = Se + 2H_2SO_4$$

und auf gleiche Weise Tellur aus telluriger Säure. — Sie entfärbt die rothe Lösung des übermangansauren Kaliums unter Bildung von Manganoxydulsalz:

$$2KMnO_4 + 5H_2SO_3 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + H_2SO_4 + 3H_2O,$$

desoxydirt Kupferoxydsalze zu Kupferoxydulsalzen, Arsensäure zu arseniger Säure, Salpetersäure zu Untersalpetersäure oder (wenn viel Wasser zugegen) zu Stickoxyd:

$$2HNO_3 + H_2SO_3 = 2NO_2 + H_2O + H_2SO_4$$
$$2HNO_3 + 3H_2SO_3 = 2NO + H_2O + 3H_2SO_4.$$

Manche Chloride werden durch schweflige Säure zu Chlorür oder, falls die Säure im Ueberschuss vorhanden, zu Metall reducirt. Das Chlor oder ein Theil desselben tritt dann zu dem Wasserstoff von Wasser und der Sauerstoff des letzteren oxydirt die schweflige Säure. So gibt eine Lösung von Quecksilberchlorid (Sublimat) einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür (Calomel) oder einen grauen von metallischem Quecksilber, Goldchlorid direct metallisches Gold:

$$2HgCl_2 + H_2SO_3 + H_2O = Hg_2Cl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$$
$$HgCl_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2Hg + H_2SO_4 + 2HCl$$
$$2AuCl_3 + 3H_2SO_3 + 3H_2O = 2Au + 3H_2SO_4 + 6HCl.$$

Umgekehrt zeigt die schweflige Säure auch bei anderen Reactionen oxydirende Eigenschaften, sie gibt Sauerstoff ab und wird entweder zu Schwefel oder zu Schwefelwasserstoff reducirt. Phosphorige Säure bildet z. B. beim Erwärmen mit schwefliger Säure Phosphorsäure und freien Schwefel:

$$2H_3PO_3 + H_2SO_3 = 2H_3PO_4 + S + H_2O;$$

ebenso wird die Säure beim Erhitzen mit Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 200° zu Schwefelwasserstoff reducirt. Bringt man schweflige

Säure mit nascirendem Wasserstoff, z. B. mit Zink und Salzsäure zusammen, so entsteht ebenfalls Schwefelwasserstoff:

$$3\,Zn + 6\,HCl + H_2SO_3 = 3\,ZnCl_2 + 3\,H_2O + H_2S.$$

Setzt man zu Zinnchlorür und Salzsäure schweflige Säure und dann einen Tropfen Kupfersulfat, so scheidet sich Schwefelkupfer aus:

$$3\,SnCl_2 + 6\,HCl + H_2SO_3 + CuSO_4 = 3\,SnCl_4 + 3\,H_2O + CuS + H_2SO_4.$$

Erhitzt man wässerige schweflige Säure für sich im geschlossenen Rohr auf 170 bis 180°, so entzieht ein Theil der Säure einem anderen Sauerstoff, so dass Schwefelsäure und freier Schwefel entstehen (Geitner)[1]):

$$3\,H_2SO_3 = 2\,H_2SO_4 + S + H_2O.$$

Die Zersetzung ist bei einer Mischung von 1 Vol. bei 0° gesättigter wässeriger Säure mit 20 Vol. Wasser nach zweistündigem, bei concentrirter Lösung erst nach 14tägigem Erhitzen vollständig; im letzteren Fall bildet sich auch Schwefelwasserstoff. Nach Löw[2]) tritt eine ähnliche Zersetzung auch ein, wenn man verdünnte schweflige Säure sehr lange (über zwei Monate) den Sonnenstrahlen aussetzt.

Bringt man Metalle mit schwefliger Säure zusammen, die sich in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure unter Wasserstoffentwickelung lösen, so geht meistens eine verwickelte Reaction vor sich. Der bei dem Lösen des Metalls entstehende Wasserstoff wird nämlich nicht frei, sondern wirkt reducirend auf einen anderen Theil der schwefligen Säure ein. Dabei entsteht in einigen Fällen Schwefelwasserstoff, welcher zur Bildung von Schwefelmetall Veranlassung gibt. Giesst man z. B. auf Zinn oder Cadmium wässerige schweflige Säure, so erfolgt im ersten Augenblicke die Bildung von schwefligsaurem Metall unter Wasserzersetzung (Cd und H_2SO_3 geben $CdSO_3$ und H_2). Aber der Wasserstoff entweicht nicht, sondern er wirkt *in statu nascendi* auf die noch vorhandene schweflige Säure, gibt damit, wie vorhin gesagt, Wasser und Schwefelwasserstoff. Der Schwefelwasserstoff zersetzt sich ferner sogleich mit dem Metalloxyde des entstandenen Metallsalzes, es entstehen Schwefelmetall und Wasser (H_2S und CdO geben CdS und H_2O). Das Endresultat der Einwirkung von Zinn oder Cadmium auf schweflige Säure ist daher schwefligsaures Metall und Schwefelmetall. — Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Zink bildet sich nach Risler-Bennet[3]) unter Entwickelung von Wasserstoff Schwefelwasserstoff, der, da er mit dem Zink kein in sauren Flüssigkeiten lösliches Schwefelmetall bilden kann, sich mit der schwefligen Säure zu Pentathionsäure und Wasser umsetzt. Die Pentathionsäure bleibt so lange unzersetzt, bis die freie schweflige Säure fast vollständig verschwunden ist, zerfällt dann aber in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel, welcher letztere *in statu nascendi* das schwefligsaure Zink in unterschwefligsaures Zink verwandelt. Das Endresultat wäre danach schwefligsaures, unterschwefligsaures und schwefel-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **129**, 350. — [2]) Instit. 1873, 67. — [3]) Pogg. Ann. **116**, 470; vergl. auch Kaene daselbst **50**, 245.

saures Zink. Nach neueren Untersuchungen von Schützenberger[1]) löst sich aber das Zink in schwefliger Säure ohne Wasserstoffentwickelung, indem schwefligsaures Zink und eine neue Säure, die hydroschweflige Säure (siehe dieselbe): H_2SO_2, entsteht. Schützenberger gibt für die Einwirkung die Gleichung:

$$Zn + 2SO_2 + H_2O = ZnSO_3 + H_2SO_2.$$

Eine sehr interessante und für die Technik höchst wichtige Wirkung der schwefligen Säure ist ihre entfärbende, ihre bleichende Wirkung auf manche organische Farbstoffe und gefärbte organische Substanzen. Macht man Wasser durch etwas Indigolösung blau, und gibt man dann wässerige schweflige Säure hinzu, so entfärbt sich die Flüssigkeit allmälig. Eine rothe Rose wird durch Schwefligsäuregas farblos. Um dies zu demonstriren, stellt man neben ein Rosenbouquet Fig. 224 ein Schälchen mit Schwefel, zündet letzteren an und stürzt eine Glasglocke darüber. Die rothen Rosen werden nach kurzer Zeit vollkommen weiss.

Fig. 224.



Auch die unreine weisse Farbe der rohen Seide und Wolle wird durch schweflige Säure rein weiss. Chlor, das bekannte Bleichmittel für Baumwolle und Leinen, also für die Pflanzenfaser, kann nicht zum Bleichen der Seide und Wolle, der thierischen Faser, benutzt werden, weil es diese nicht entfärbt, sondern gelb färbt, wie überhaupt viele stickstoffhaltige organische Substanzen. Für Seide und Wolle ist deshalb schweflige Säure das Bleichmittel und aus gleichem Grunde auch für Federn, Badeschwämme, Strohgeflechte, Korbmacherarbeiten.

Soll die schweflige Säure bleichend wirken, so muss eine hinreichende Menge Wasser vorhanden sein; dies ist unerlässliche Bedingung.

Die Art und Weise, wie sie bleichend wirkt, ist noch nicht klar; eben so wenig wissen wir den Grund, weshalb sie auf manche Farbstoffe gar nicht, oder doch nur farbenändernd, nicht bleichend wirkt. Sie wirkt z. B. nicht auf gelbe Farbstoffe und auch nicht auf den grünen Farbstoff der Blätter. Einige Farbstoffe werden durch die schweflige Säure vollständig zerstört, so der rothe Farbstoff der rothen Rübe (*Beta vulgaris*), des Garten-Fuchsschwanz (*Amaranthus caudatus*) u. s. w., sie wirkt dann wahrscheinlich desoxydirend. Mit anderen Farbstoffen scheint sie Verbindungen einzugehen, aus denen die Farbstoffe wieder frei gemacht werden können. Eine durch schweflige Säure entfärbte Rose erhält die Farbe wieder, wenn man sie in verdünnte Schwefelsäure taucht. Austrocknen und Erwärmen bringt ebenfalls die Farbe wieder zum Vorschein; die farblose Verbindung kann also nur bei Vorhandensein von Wasser bestehen und das Erwärmen treibt die schweflige Säure aus. Gebleichte Blüthen erhalten über Chlorcalcium die Farbe wieder, und setzt man eine gebleichte Rose der Einwirkung von siedend heissen Wasserdämpfen aus, so röthet sie sich sogleich, aber beim Erkalten wird sie wieder

[1]) Compt. rend. 69, 196; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 431.

farblos. Auch durch Einwirkung mannigfach verschiedener, zum Theil sehr indifferenter Körper, wie Aether, ätherischer Oele, Benzol u. a., lassen sich die gebleichten Farben oft wieder herstellen [1]).

Eine andere, nicht minder interessante und wichtige Wirkung der schwefligen Säure ist ihre conservirende Wirkung auf organische Substanzen. Sie hemmt und verhindert die Processe, welche man gemeinschaftlich mit dem Namen Gährungen umfasst, so die Weingährung, Essiggährung, Fäulniss. Wahrscheinlich beruht diese Wirkung darauf, dass sie die Organismen oder die Keime, die Eier der Organismen tödtet, von denen diese Processe ausgehen.

Aus dem Vorstehenden ergeben sich zum Theil die mannigfach verschiedenen Anwendungen der schwefligen Säure, und mehrere derselben sind schon bei dem Schwefel (Seite 555) angeführt, da die Wirkungen des sogenannten Schwefelns, der Operation, bei welcher man Gegenstände in eine Atmosphäre bringt, worin Schwefel verbrannt wird, von der schwefligen Säure herrühren, die bei dem Verbrennen des Schwefels sich bildet. Die schweflige Säure soll entweder conservirend wirken oder bleichend. In manchen Fällen wird das Schwefeln zweckmässiger durch Einlegen der Gegenstände in eine Lösung der schwefligen Säure ersetzt.

Man schwefelt, wie a. a. O. gesagt ist, Weinfässer, um den in dieselben zu bringenden Wein haltbar zu machen; man schwefelt Hopfen, comprimirte Gemüse zu demselben Zwecke. Auch thierische Stoffe werden geschwefelt oder in eine Lösung von schwefliger Säure gelegt, um sie vor Fäulniss zu schützen, und zu Flüssigkeiten, die dem Verderben unterworfen sind, gibt man etwas von der Lösung der schwefligen Säure. So conservirt man Därme, aus denen Darmsaiten fabricirt werden sollen, Leimlösung, Stärkezuckerlösung u. s. w. — Das Bleichen der Seide und Wolle, der Federn, des Strohs (zu Strohhüten), der Korbmacherwaaren u. s. w. geschieht ebenfalls meistens durch wiederholtes Schwefeln, also dadurch, dass man sie angefeuchtet in Kammern oder Kästen aufhängt oder aufstellt, in denen Schwefel wiederholt verbrannt wird. Es leuchtet ein, dass in den angefeuchteten zu bleichenden Stoffen eine Lösung von schwefliger Säure entsteht, dass also streng genommen durch eine solche Lösung gebleicht wird. Bei Einwirkung von Luft auf eine Lösung von schwefliger Säure entsteht aber Schwefelsäure, die gebleichten Stoffe enthalten deshalb Schwefelsäure, trocknen sie, so macht die letztere die Stoffe mürbe. Dem Schwefeln muss deshalb stets das sorgfältigste Auswaschen mit Wasser folgen, wenn zulässig, mit verdünnter Sodalösung oder mit Seifenwasser. — In Frankreich wird die schweflige Säure oft gegen Hautkrankheiten angewandt, indem man den Körper der Kranken, oder einen Theil des Körpers, in Kästen einer Atmosphäre von brennendem Schwefel aussetzt. — Der Chemiker benutzt die desoxydirende Wirkung der schwefligen Säure zur Abscheidung von Selen, Tellur, überhaupt zu Desoxydationen, und sie ist ihm das Material für die Bereitung der Polythionsäuren. — Das durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von Kiesen erzeugte Schwefligsäureanhydrid wird in den Schwefelsäurefabriken in ganz ausserordent-

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. **104**, 300; Heldt, J. pr. Chem. **83**, 20; Auszug aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen 1860, 3. bis 5. Lieferung.

licher Menge zur Gewinnung der sogenannten englischen Schwefelsäure verwandt.

Die schweflige Säure (H_2SO_3) ist zweibasisch; sie vermag neutrale und saure Salze zu bilden, die, wenn Me ein einwerthiges Metall bedeutet, die Zusammensetzung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}Me\\H\end{matrix}\right\}SO_3}_{\text{saures Salz}} \quad \text{und} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}Me\\Me\end{matrix}\right\}SO_3}_{\text{neutrales Salz}}$$

haben. Mit ihrer Untersuchung haben sich hauptsächlich Muspratt und Rammelsberg und in neuerer Zeit Berglund beschäftigt[1]). Bei der Neutralisation der Säure durch Natriumhydrat werden für H_2SO_3 aq, NaOH aq. nach Thomsen[2]) 15 900, für H_2SO_3 aq, 2 NaOH aq. 29 000 (28 970[3]) Wärmeeinheiten entwickelt. Das zweite Molecül Natriumhydrat erzeugt also eine geringere Wärmemenge (13 100) als das erste.

Im Vergleich mit anderen Säuren ist die schweflige Säure eine schwache Säure; ihre Salze werden durch die meisten anderen Säuren zerlegt. Sie zersetzt indess die Kohlensäuresalze, deshalb können ihre Salze durch Einwirkung der Säure auf Kohlensäuresalze der Basen dargestellt werden, und schadet es nicht, wenn das dazu dienende Schwefligsäuregas Kohlensäuregas enthält. Leitet man z. B. Schwefligsäuregas, das durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Kohle gewonnen ist (Seite 626), in eine Lösung von kohlensaurem Natrium, so entsteht eine Lösung von schwefligsaurem Natrium und Kohlensäure entweicht. Auch das Vorhandensein von Stickstoffgas neben dem Schwefligsäuregas ist begreiflich für dessen Verwendung zur Bereitung von Schwefligsäuresalzen eben so gleichgültig, wie zur Bereitung einer Lösung der Säure (Seite 627); die durch Verbrennen von Schwefel erhaltene Säure dient deshalb auch zur billigsten Darstellung der Salze. Lässt man z. B. das von brennendem Schwefel abziehende Gas über gelöschten Kalk streichen, der in einer Kammer dünn ausgebreitet ist, so resultirt schwefligsaures Calcium, und leitet man das Gas über eine Lösung von kohlensaurem Natrium, die sich in einer flachen Pfanne befindet, so wird eine Lösung von schwefligsaurem Natrium erhalten (siehe dies).

Von den Schwefligsäuresalzen sind namentlich die Alkalisalze leicht löslich; durch Wechselzersetzung derselben mit löslichen Salzen anderer Basen werden die unlöslichen oder schwerlöslichen Salze der Säure erhalten. An der Luft gehen die Schwefligsäuresalze, im feuchten Zustande oder in Lösung, allmälig in Schwefelsäuresalze über; auch Salpetersäure und besonders Chlor, bei Vorhandensein von Wasser, bewirken diese Umwandlung.

Leitet man Schwefligsäuregas in die heisse Lösung eines Alkalicarbonats, so scheiden sich schwerlösliche Krystalle eines pyroschwefligsauren Salzes ab. Mit Kaliumcarbonat entsteht z. B. so $K_2S_2O_5$, d. h. ein Salz,

[1]) Ann. Chem. Pharm. **50**, 259; **54**, 240; Pogg. Ann. **67**, 245; Bidrag tiu kännedomen om svafelsyrlighetens dubbelsalter och kopplade föreningar Lunds univ. Arsskrift 1873; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 469. — [2]) Pogg. Ann. **140**, 530; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 187. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1535.

welches durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. saurem schwefligsauren Salz entstanden ist:

$$2\,KHSO_3 = K_2S_2O_5 + H_2O.$$

Bezüglich der Constitution der schwefligen Säure resp. ihrer Salze gibt es zweierlei Ansichten. Nach der einen leitet sich das hypothetische Hydrat (H_2SO_3) in der gewöhnlichen Weise von dem Anhydrid (SO_2) ab, indem ein Atom Sauerstoff durch zwei Hydroxylgruppen ersetzt wird:

$$SO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\quad SO\begin{cases}OK\\OH\end{cases}\quad SO\begin{cases}OK\\OK\end{cases};$$

nach der anderen ist das Hydrat eine Schwefelsäure: $H_2SO_4 = SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, in welcher eine Hydroxylgruppe durch ein Atom Wasserstoff ersetzt ist:

$$SO_2\begin{cases}H\\OH\end{cases}\quad SO_2\begin{cases}H\\OK\end{cases}\quad SO_2\begin{cases}K\\OK\end{cases}.$$

Der chemische Werth des Schwefels ist bei der ersten Ansicht entweder 2 oder 4, bei der zweiten 2 oder 6:

$$H-O-\overset{II}{S}-O-O-H \qquad O=\overset{IV}{S}\begin{array}{l}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{array}$$

$$H-\overset{II}{S}O-O-O-H \qquad \begin{array}{l}O=\overset{VI}{S}\begin{array}{l}\diagup H\\ \diagdown OH\end{array}\\ \quad\;\;\, \| \\ \quad\;\;\, O\end{array}$$

Doch ist die Zweiwerthigkeit des Schwefels (vergl. Seite 513) jedenfalls sehr unwahrscheinlich.

Die beiden Ansichten unterscheiden sich also im Wesentlichen dadurch, dass nach der ersten beide Wasserstoff- resp. Metallatome an Sauerstoff, nach der letzteren das eine an Schwefel, das andere an Sauerstoff gebunden ist. Die erstere Ansicht stützt sich hauptsächlich auf die Analogie der schwefligen Säure mit der Kohlensäure und auf die Existenz des Thionylchlorürs (vergl. dieses), die letztere auf eine Reaction, die der organischen Chemie angehört. Es gibt in dieser eine Reihe von Säuren, die in der Weise entstehen, dass in einem Kohlenwasserstoff an die Stelle eines Atoms Wasserstoff der Schwefelsäurerest $-SO_2.OH$, d. h. Schwefelsäure weniger eine Hydroxylgruppe, eintritt. Diese Säuren haben den Namen Sulfosäuren. Aus dem Kohlenwasserstoff Aethan (C_2H_6) leitet sich so die Aethylsulfosäure ($C_2H_5SO_2.OH$), von dem Benzol (C_6H_6) die Benzolsulfonsäure ($C_6H_5SO_2OH$) ab. In diesen Säuren ist aller Wahrscheinlichkeit nach der Schwefel an den Kohlenwasserstoffrest gebunden, d. h. es ist also die Constitution der Aethylsulfonsäure:

$$C_2H_5-SO_2.OH \text{ und nicht } C_2H_5-O-SO.OH.$$

Solche Sulfosäuren, resp. ein Salz derselben, entstehen nun, wenn das Jodid eines Alkoholradicals auf schwefligsaures Salz einwirkt (Strecker'sche

Reaction). Aethylsulfosaures Kalium bildet sich z. B. bei der Einwirkung von Jodäthyl auf schwefligsaures Kalium:

$$K_2SO_3 + C_2H_5J = C_2H_5KSO_3 + KJ.$$

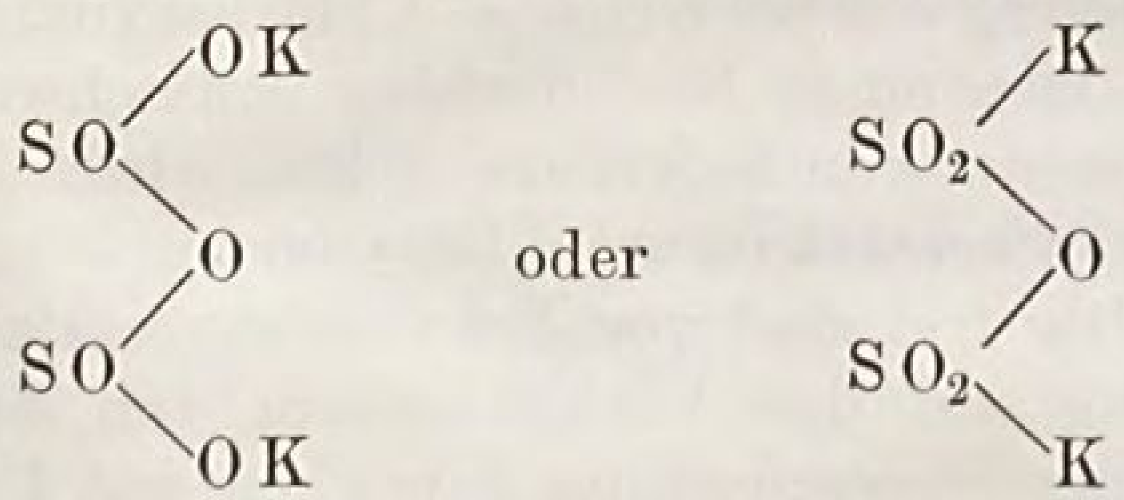
Da nun, wie wir eben gesehen, das Aethyl an Schwefel gebunden ist, so ist es sehr wahrscheinlich, dass auch das Kalium, an dessen Stelle ja das Aethyl getreten, an Schwefel gebunden war. Direct beweisend ist diese Reaction natürlich auch nicht, da immerhin eine moleculare Umlagerung während derselben stattgefunden haben kann.

Wenn die schweflige Säure wirklich die Constitution $H.SO_2.OH$ besitzt, so muss es zwei isomere Doppelsalze geben. Von Kalium und Natrium wären z. B. die Salze möglich:

$$KSO_2.ONa \text{ und } NaSO_2.OK.$$

Bei dem ersteren dieser Salze wäre das Kalium an Schwefel, das Natrium an Sauerstoff, bei dem zweiten das Natrium an Schwefel, das Kalium an Sauerstoff gebunden. Ebenso müssten dann von jedem sauren Salz zwei Isomere existiren. Untersuchungen hierüber liegen noch nicht vor.

Die pyroschwefligsauren Salze haben entweder die Constitution:



Zur Erkennung und Bestimmung der schwefligen Säure. — Der charakteristische Geruch gibt im Allgemeinen das Mittel ab, die Säure zu erkennen und zu unterscheiden, auch in Salzen, da sie aus diesen durch Schwefelsäure und überhaupt durch stärkere Säuren in Freiheit gesetzt wird. Sie kann nicht minder durch verschiedene Reactionen mit Sicherheit nachgewiesen werden. Papierstreifen, welche mit Stärkekleister bestrichen sind, dem ein wenig jodsaures Kalium zugesetzt wurde, werden durch schweflige Säure gebläut, indem die Säure aus der Jodsäure Jod frei macht (Persoz[1]). — Mit Jodkaliumkleister bestrichene Papierstreifen, welche durch Einhalten in chlorhaltige Luft schwach gebläut sind, werden durch schweflige Säure entfärbt, eben so mit Guajactinctur bestrichene Papierstreifen, die man durch eine chlorhaltige Atmosphäre schwach gebläut hat (Schönbein[2]). — Wird Zinnchlorür in Salzsäure gelöst und zu der Lösung schweflige Säure oder ein Schwefligsäuresalz gegeben, so tritt Schwefelwasserstoffgas auf, das durch den Geruch oder durch die Wirkung auf Papier, das man mit Bleizuckerlösung getränkt hat, leicht zu erkennen ist (Wackenroder). Mischt man der Lösung ein wenig Kupfervitriollösung zu, so zeigt sich das Auftreten von Schwefelwasserstoff durch Bildung von Schwefelkupfer (Heintz[3]). — Entwickelt man aus verdünnter Schwefelsäure durch Zink Wasserstoffgas und gibt man schweflige Säure, oder ein Salz dieser Säure, in das Entwickelungsgefäss, so entsteht eben-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **64**, 408. — [2]) Pogg. Ann. **70**, 88. — [3]) Pogg. Ann. **76**, 160.

falls Schwefelwasserstoff, der sich dem Wasserstoffgase beimengt. Leitet man das Gas in eine ammoniakalisch gemachte verdünnte Lösung von Nitroprussidnatrium, so färbt sich diese prächtig purpurfarben. — Setzt man verdünnte schweflige Säure zu einer Lösung von Eisenchlorid, so färbt sich diese sogleich blutroth. Die Farbe geht jedoch bald in Gelb über und verblasst zuletzt ganz, indem das Eisenchlorid zu Chlorür reducirt wird. — Wird Zinkvitriollösung mit sehr wenig Nitroprussidnatrium vermischt und zu dieser Flüssigkeit die Lösung eines Schwefligsäuresalzes gegeben, so kommt eine rothe oder rosenrothe Färbung zum Vorschein, wenn die Menge des Salzes nicht gar zu gering ist. Zeigt sich die Färbung nicht deutlich, so wird sie durch Zusatz von etwas Blutlaugensalz hervorgerufen, und bei nicht sehr kleinen Mengen entsteht ein prachtvoll purpurrother Niederschlag. Die zu prüfenden Lösungen müssen neutral sein; sind sie sauer, so tilgt man die Säure durch zweifach kohlensaures Natrium, von welchem ein Ueberschuss nicht schadet; sind sie alkalisch, so säuert man sie mit Essigsäure an und nimmt die saure Reaction mit zweifach kohlensaurem Natrium weg. Unlösliche Salze werden zuvor in Säure gelöst (Bödecker[1]). — In Schwefelwasserstoffwasser entsteht durch schweflige Säure, oder angesäuerte Lösungen von Schwefligsäuresalzen, eine Ausscheidung von Schwefel. — Chlorbaryum bringt in Lösungen von Schwefligsäuresalzen einen Niederschlag von schwefligsaurem Baryum hervor, der durch Zusatz von Salzsäure gelöst wird. Fast immer bleibt aber eine Trübung von schwefelsaurem Baryum zurück, weil die Schwefligsäuresalze selten völlig frei sind von Schwefelsäuresalzen.

Bei der Prüfung auf das Vorhandensein von Schwefligsäuresalzen hat man sich vor einer Verwechselung derselben mit Unterschwefligsäuresalzen zu hüten, deren Säure, wenn sie durch eine stärkere Säure in Freiheit gesetzt wird, in schweflige Säure und Schwefel zerfällt, also dann die Reactionen der schwefligen Säure gibt. Die Ausscheidung von Schwefel unter den angegebenen Umständen kennzeichnet aber diese Salze schon hinlänglich. Bei der von Bödecker gefundenen Reaction schadet die Gegenwart von Unterschwefligsäuresalzen nicht; diese geben die Reaction nicht.

Hat man zu ermitteln, ob ein Gas Schwefligsäuregas enthält oder nicht, so leitet man es durch eine Lösung von zweifach kohlensaurem Natrium oder schüttelt es mit dieser und prüft die Lösung nach Bödecker oder auf andere Weise.

Die Menge des in einem Gasgemische enthaltenen Schwefligsäuregases lässt sich dadurch finden, dass man es durch Braunstein wegnimmt und die Volumenverminderung bestimmt. Man bringt in das, in einer Maassröhre über Quecksilber befindliche Gas eine Kugel von Braunstein, die an einem Platindrahte befestigt ist. Um eine geeignete Kugel zu erhalten, wird reiner (mit verdünnter Salpetersäure ausgezogener) Braunstein zu einem feinen Pulver geschlämmt, dies mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei befeuchtet und dieser in eine mit Oel ausgeriebene Kugelform gebracht, in welche ein, an dem Ende korkzieherförmig gewundener Platindraht gesteckt ist (S. 168 u. 589). Durch Trocknen auf einer nicht zu heissen Stelle resultirt so eine feste Braunsteinkugel, welche sich leicht

[1]) Ann. Chem. Pharm. **117**, 193.

aus der Form nehmen lässt. Die Kugel wird dann wiederholt mit syrupdicker Phosphorsäurelösung befeuchtet, bis zu dem Grade, dass sie noch hinlängliche Festigkeit behält, um durch das Quecksilber in die Maassröhre eingeführt zu werden (Bunsen). Nach Persoz kann auch mit jodsaurem Kalium gemengter Stärkekleister, mit welchem man einen Glasstab bestrichen hat, zur Entfernung der Säure benutzt werden; Gay-Lussac wendet auf dieselbe Weise fein gepulverten Braunstein an.

Die quantitative Bestimmung der Säure in wässeriger Lösung oder in Salzen geschieht durch Oxydation zu Schwefelsäure und Fällen derselben mit Chlorbaryum als schwefelsaures Baryum. Die Oxydation wird am besten durch Chlor oder Brom ausgeführt, und zwar so, dass man die verdünnte wässerige Lösung der Säure oder des Salzes unter Umrühren in überschüssiges starkes Chlor oder Bromwasser giesst. Unlösliche schwefligsaure Salze kocht man mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium und verfährt damit wie angegeben. Bevor man die Lösung mit Chlorbaryum fällt, muss man zuvor das überschüssige Chlor oder Brom durch Erhitzen vertreiben und mit etwas Salzsäure versetzen. 1 Mol. schwefelsaures Baryum zeigt 1 Mol. schweflige Säure an. — Maassanalytisch lässt sich die schweflige Säure durch Titriren mit Jodlösung von bestimmtem Wirkungswerthe bestimmen (Bunsen, vergl. S. 444). Man gibt zu der Flüssigkeit ein wenig Stärkekleister (Stärkelösung) und lässt von der Jodlösung ($^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ N.) einfliessen, bis eingetretene Bläuung der Flüssigkeit das Ende der Reaction anzeigt. Nur wenn die Flüssigkeit nicht mehr als 0·05 Proc. schweflige Säure enthält, verläuft die Reaction wie angegeben. Das zur Verdünnung der Flüssigkeit zu verwendende Wasser muss luftfrei, ausgekocht und verschlossen erkaltet sein. 1 ccm Zehntel-Jodlösung entspricht 0·0032 g SO_2. Nach Finkener[1]) gibt diese Methode nur dann genaue Resultate, wenn man die verdünnte Lösung der schwefligen Säure in titrirte überschüssige Jodlösung einfliessen lässt und das noch frei gebliebene Jod mit einer titrirten Auflösung von unterschwefligsaurem Natrium bestimmt. Nach Mohr[2]) lässt sich die Titration ohne starke Verdünnung ausführen, wenn man die schweflige Säure oder die Lösung der Salze derselben mit einem Ueberschuss einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammonium versetzt. Das kohlensaure Ammonium wirkt in grosser Verdünnung nicht im Geringsten auf die Jodstärke.

[1]) Handbuch der analyt. Chemie von H. Rose, 6. Aufl. von Finkener, 2, 937. — [2]) Lehrbuch der Titrirmethode, 5. Aufl., 277.

Chlorid der schwefligen Säure.

Thionylchlorür[1]) oder Chlorthionyl.

Literatur: Persoz und Bloch, Compt. rend. 28, 86. — Kremers, Ann. Chem. Pharm. 70, 297. — H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 102, 111. — Carius, Ann. Chem. Pharm. 106, 303; 111, 93. — Würtz, Compt. rend. 62, 460; Ann. Chem. Pharm. 139, 375. — A. Michaelis, Jenaische Zeitschr. 6, 79; Zeitschr. Chem. (2) 6, 460; Ann. Chem. Pharm. 170, 1.

Formel: $SOCl_2$, Moleculargewicht = 119 (nach Stas = 118·676). — In 100: S = 26·93, O = 13·47, Cl = 59·60.

Wenn man in den Sauerstoffsäuren eine oder mehrere Hydroxylgruppen durch einwerthige Elemente oder Atomgruppen ersetzt, so entsteht eine neue Classe sehr interessanter Verbindungen. Substituirt man die Hydroxylgruppen durch die Elemente der Halogengruppe, so entstehen die Chloride, Bromide und Jodide der Säuren. Bei einer zweibasischen Säure sind ebenso wie bei den Salzen immer zwei solcher Derivate möglich. Die schweflige Säure $SO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, bildet danach zwei Chloride, je nachdem man eine oder beide Hydroxylgruppen durch *Chlor* ersetzt.

$$\underbrace{SO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}}_{\text{schweflige Säure}}$$

$$\underbrace{SO\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}}_{\text{erstes Chlorid}} \qquad \underbrace{SO\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}}_{\text{zweites Chlorid.}}$$

Es ist aber nur das zweite Chlorid $SOCl_2$ (Thionylchlorür) bekannt; das erste ist, wie es scheint, nicht existenzfähig. Dagegen ist ein Aethylderivat dieser Verbindung bekannt, das Aethoxyl-Thionylchlorür[2]) $SO\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases}$, d. h. also eine Verbindung $SO\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$, in welcher das eine Atom Wasserstoff durch das einwerthige organische Radical C_2H_5, Aethyl, ersetzt ist. Es entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefligsäureäthyläther $SO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$:

$$SO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + PCl_5 = SO\begin{cases}OC_2H_5\\Cl\end{cases} + POCl_3 + C_2H_5Cl.$$

[1]) Auch als Thionylchlorid wird die Verbindung bezeichnet.

[2]) Michaelis und Wagner, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1073. Mit dieser Verbindung ist das Chlorid der Aethylsulfosäure $C_2H_5SO_2Cl$, welches einer schwefligen Säure $HSO_2 . OH$ (S. 634) entspricht, isomer. Dieses siedet bei 171^0 und zerfällt mit Wasser in Salzsäure und Aethylsulfosäure.

Erhitzt man diese Verbindung mit Phosphorpentachlorid auf 180°, so entsteht Thionylchlorür:

$$SO\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix}\right. + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3 + C_2H_5Cl.$$

Sie bildet eine farblose, bei 122° siedende, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit und zersetzt sich mit Wasser leicht in Salzsäure, Alkohol und schweflige Säure.

$$SO\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix}\right. + H_2O = SO_2 + C_2H_5OH + HCl.$$

Das Thionylchlorür wird durch Einwirkung von trocknem Schwefligsäureanhydrid auf Phosphorpentachlorid oder durch Einwirkung von Vierfach-Chlorschwefel auf Schwefelsäureanhydrid dargestellt. Nach der ersten Methode entsteht ein Gemisch von Phosphoroxychlorid und Thionylchlorür:

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + PCl_3O,$$

welche beide durch fractionirte Destillation von einander zu trennen sind. Diese Einwirkung wurde zuerst von Persoz und Bloch, dann von Kremers ausgeführt. Diese Chemiker betrachteten aber die erhaltene Flüssigkeit als eine einheitliche Substanz von der Zusammensetzung PCl_5, SO_2, und nannten sie „schwefligsaures Phosphorsuperchlorid". Erst H. Schiff zeigte, dass die Substanz ein Gemenge von Thionylchlorür und Phosphoroxychlorid ist, und Carius untersuchte das Thionylchlorür später genauer. Da die Siedepunkte beider Flüssigkeiten (110° und 78°) nicht sehr weit von einander entfernt sind, so ist die vollständige Trennung nicht ohne Schwierigkeit und es ist deshalb gut, nicht zu wenig Phosphorpentachlorid zu verwenden. Man bringt am besten in eine mit Rückflusskühler verbundene Retorte 500 bis 600 g trocknes (phosphorchlorürfreies) Phosphorpentachlorid und leitet durch den Tubulus derselben trocknes Schwefligsäureanhydrid ein. Das Phosphorpentachlorid verflüssigt sich allmälig unter Wärmeentwickelung, später unterstützt man die Reaction durch Erwärmen und häufiges Umschütteln. Auch nach beendigter Einwirkung absorbirt die erhaltene Flüssigkeit noch eine grosse Menge schweflige Säure (beinahe eben so viel, als zur Umsetzung mit Phosphorpentachlorid nöthig war), es ist aber besser, gleich nachdem das letzte feste Phosphorpentachlorid verflüssigt, die Reaction zu unterbrechen, da, wenn viel überschüssige schweflige Säure absorbirt ist, die Trennung von Phosphoroxychlorid schwieriger ist. Bei der nachfolgenden fractionirten Destillation erhält man ungefähr 50 Proc. nahezu reines Thionylchlorür, das übrige bleibt in den zwischen 80 und 100° destillirenden Antheilen; nach Carius ist es zweckmässig, diese bis zu neuen Darstellungen von Thionylchlorür aufzubewahren. Dasselbe ist, so lange es auch nur wenig schweflige Säure enthält, gelblich gefärbt. Um es farblos zu erhalten, erhitzt man es längere Zeit am Rückflusskühler und verwirft bei der nachfolgenden Destillation das zuerst übergehende. Das so dargestellte Thionylchlorür enthält meistens noch Spuren von Phosphoroxychlorid.

Auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid auf schwefligsaure Salze entsteht Thionylchlorür:

$$SO(ONa)_2 + 2PCl_5 = SOCl_2 + 2NaCl,$$
$$3SO(ONa)_2 + 2POCl_3 = 3SOCl_2 + 2PO(ONa)_3.$$

Ebenso durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf organische Sulfosäuren, z. B. auf Benzolsulfosäure $C_6H_5SO_2.OH$ (Kekulé und Barbaglia)[1]:

$$C_6H_5SO_2Cl + PCl_5 = C_6H_5Cl + SOCl_2 + POCl_3.$$

Eine zweckmässige Darstellung ist die schon vorhin angegebene Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Vierfach-Chlorschwefel. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$SCl_4 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2 + Cl_2.$$

Gleichzeitig bildet sich immer etwas Pyroschwefelsäurechlorid ($S_2O_5Cl_2$), indem ein Theil des Thionylchlorürs auf Schwefelsäureanhydrid einwirkt:

$$2SO_3 + SOCl_2 = S_2O_5Cl_2 + SO_2.$$

Zur Darstellung bringt man in ein Kölbchen 1 Mol. Einfach-Chlorschwefel (S_2Cl_2), das durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz auf 9 bis 10^0 abgekühlt ist, leitet eine Zeit lang trocknes Chlor ein und destillirt dann aus einer kleinen Retorte 2 Mol. Schwefelsäureanhydrid hinzu. Letzteres ist am besten in einer bestimmten Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst, da mit dem reinen Anhydrid sehr unbequem zu arbeiten ist. Nach beendeter Reaction unterwirft man das Ganze der fractionirten Destillation. Von dem gebildeten Pyroschwefesäurechlorid ist die Trennung nicht schwer, da dies bei 145^0 siedet. Um die zuerst röthliche Farbe des Destillats zu beseitigen, welche von etwas unzersetztem Chlorschwefel herrührt, rectificirt man am besten mit geringen Mengen Schwefelsäureanhydrid. Man erhält so etwa 80 Proc. der theoretischen Ausbeute an Thionylchlorür (Michaelis). — Lässt man Vierfach-Chlorschwefel auf einige organische Säuren einwirken, so entsteht ebenfalls etwas, aber sehr wenig Thionylchlorür (vgl. S. 606).

Auch durch directe Addition von Unterchlorigsäureanhydrid Cl_2O zu Schwefel entsteht das Chlorid. Da das gasförmige oder flüssige Anhydrid sehr lebhaft, zuweilen unter Explosion auf Schwefel einwirkt, so löst man den Schwefel am besten in Einfach-Chlorschwefel und leitet bei —12^0 Unterchlorigsäuregas ein (Würtz). Auch durch Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefel oder auch auf reinen Schwefelkohlenstoff bildet es sich (Schützenberger):

$$3Cl_2O + CS_2 = 2SOCl_2 + COCl_2.$$

Das Thionylchlorür bildet sich ferner durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Sulfurylchlorid SO_2Cl_2:

$$SO_2Cl_2 + PCl_3 = SOCl_2 + PCl_3O,$$

und durch moleculare Umlagerung von Schwefeloxytetrachlorid $S_2O_3Cl_4$:

$$S_2O_3Cl_4 = SO_2Cl_2 + SOCl_2.$$

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 875.

Das Thionylchlorür $SOCl_2$, bildet eine farblose oder schwach gelbe, an der Luft rauchende Flüssigkeit von erstickendem Geruch und sehr heftiger Einwirkung auf die Respirationsorgane und namentlich auf die Augen. Sie hat bei 0° ein specif. Gewicht von 1·675, siedet unter einem Druck von 0·746 m bei 78° nach Wurtz, bei 82° nach Carius und bricht das Licht fast ebenso stark wie Schwefelkohlenstoff. Es absorbirt, wie schon gesagt, schweflige Säure und ebenso auch Chlor (Michaelis). Eine chemische Verbindung geht es mit letzterem aber nicht ein, auch im directen Sonnenlicht nicht. An feuchter Luft, noch schneller mit Wasser zersetzt es sich leicht, indem sich schweflige Säure und Salzsäure bilden:

$$SOCl_2 + H_2O = SO_2 + 2HCl.$$

Mit warmem Wasser bildet sich nach Carius auch Schwefel und Schwefelsäure. Mit absolutem Alkohol entsteht Schwefelsäureäthyläther und Salzsäure:

$$SOCl_2 + 2C_2H_5OH = SO(OC_2H_5)_2 + 2HCl.$$

Beim Erhitzen mit Phosphorchlorür entstehen Phosphoroxychlorid, Phosphorsulfochlorid und Phosphorpentachlorid (Michaelis)[1]):

$$SOCl_2 + 3PCl_3 = POCl_3 + PSCl_3 + PCl_5,$$

mit Phosphorpentasulfid (bei 150°), Einfach-Chlorschwefel (vgl. S. 601) und Phosphorsäureanhydrid:

$$5SOCl_2 + P_2S_5 = 5S_2Cl_2 + P_2O_5.$$

Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht kein Thionylamid ($SO(NH_2)_2$), sondern Schwefelstickstoff, Salmiak, schwefligsaures und polythionsaures Ammonium (Michaelis).

Ein dem Thionylchlorür entsprechendes Bromür ist nicht bekannt und nach den analogen Darstellungsmethoden nicht zu erhalten. Phosphorpentabromid wirkt nicht auf Schwefligsäureanhydrid ein (Michaelis) und ein Gemisch von Phosphorchlorür und Brom im Verhältniss gleicher Molecüle (PCl_3Br_2) bildet mit schwefliger Säure Phosphoroxychlorid und Bromschwefel[2]):

$$2PCl_3Br_2 + SO_2 = 2PCl_3O + SBr_4.$$

Vielleicht ist danach $SOBr_2$ nicht existenzfähig, sondern zerfällt sogleich in Schwefligsäureanhydrid und Bromschwefel:

$$2SOBr_2 = SO_2 + SBr_4.$$

Auch ein Thionyljodür ist nicht bekannt.

[1]) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Nat. 6, 239. — [2]) Michaelis, Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Nat. 6, 296.

Hydroschweflige Säure[1]).

Literatur: Compt. rend. 69, 196; Bull. soc. chim. (2) 12, 121; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 431. — Jahresber. f. Chem. 1869, 204.

Formel: $H_2SO_2 = SO\begin{cases}H\\OH\end{cases}$. — Moleculargewicht = 66 (nach Stas = 65·9. — In 100 S = 48, H = 3·03, O = 48·48.

Diese Verbindung wurde im Jahre 1869 von Schützenberger durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Zink dargestellt. Schon Berthollet fand, dass sich Eisen in wässeriger schwefliger Säure ohne Gasentwickelung löst (1789) und Foucroy und Vauquelin machten dieselbe Beobachtung bei Zink und Zinn (1798), aber die Natur der dabei gebildeten Säure war lange Zeit nicht festgestellt. Schönbein beobachtete, dass auf diese Weise (oder durch Eisen, phosphorige Säure) eine gelbbraune Lösung entsteht, welche kräftig reducirende Eigenschaften besitzt, und Risler-Bennet gibt an, dass sich Zink in schwefliger Säure unter Wasserstoffentwickelung löse und dass sich dabei zuerst Pentathionsäure, dann unterschweflige Säure bilde. Schützenberger zeigte aber, dass die Einwirkung nach folgender Gleichung verläuft[2]):

$$Zn + 2SO_2 + H_2O = H_2SO_2 + ZnSO_3.$$

Es entwickelt sich dabei kein Wasserstoff, sondern dieser wird zur Reduction der schwefligen Säure verbraucht; die hydroschweflige Säure ist eben schweflige Säure weniger ein Atom Sauerstoff. Danach erfolgt die Reaction in den beiden Phasen:

$$H_2SO_3 + Zn = ZnSO_3 + H_2$$
$$H_2SO_3 + H_2 = H_2SO_2 + H_2O.$$

Die Lösung der auf diese Weise erhaltenen hydroschwefligen Säure ist eine tief gelbe Flüssigkeit, welche ein sehr grosses Reductionsvermögen besitzt und viele organische Farbstoffe schneller bleicht als schweflige Säure. Die bleichende Wirkung beruht auf einer Desoxydation, da die Farben, z. B. die blaue des Indigos, an der Luft wiederkehren. Auch Metallsalzlösungen werden kräftig reducirt. Hydroschwefligsaures Natrium fällt z. B. aus einer Lösung von Kupfervitriol metallisches Kupfer und Kupferwasserstoff, aus Quecksilber- und Silbersalzen die Metalle:

$$CuSO_4 + NaHSO_2 + H_2O = Cu + NaHSO_4 + H_2SO_3.$$

An der Luft wird die Lösung der Säure rasch unter Abscheidung von Schwefel zersetzt und farblos. Es entsteht dabei zuerst unter-

[1]) Roscoe und Schorlemmer geben dieser Verbindung den Namen unterschweflige Säure (Ausführliches Lehrbuch der Chemie 1, 261). — [2]) Vgl. dagegen P. Schweitzer, Chem. News 23, 293. Schweitzer erhielt nur unterschweflige Säure, Trithionsäure, schwefligsaures Zink und freien Schwefel.

schweflige Säure, welche aber sehr bald in Schwefel und schweflige Säure zerfällt:

$$2 H_2SO_2 = H_2S_2O_3 + H_2O$$
$$H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O.$$

Die hydroschweflige Säure ist einbasisch. Ihr Natriumsalz hat daher die Zusammensetzung $HNaSO_2$.

Zur Darstellung desselben lässt man eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium mit Zinkspänen bei Luftabschluss und Abkühlung etwa eine halbe Stunde lang in Berührung. Es löst sich dann ein Theil des Zinks ohne Wasserstoffentwickelung auf und es scheidet sich im Verlauf dieser Zeit eine reichliche Krystallisation von schwefligsaurem Zink-Natrium aus. Um noch mehr dieses Zinkdoppelsalzes zu entfernen, giesst man etwa $^1/_2$ Liter der überstehenden Flüssigkeit, die an der Luft unter starker Wärmeentwickelung oxydirt wird, in einen Zwei-Liter-Kolben, der zu $^3/_4$ mit concentrirtem Alkohol gefüllt ist, und überlässt die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur und Luftabschluss längere Zeit sich selbst. Mit der von dem Niederschlag abgegossenen Flüssigkeit werden nun Flaschen ganz angefüllt und stellt man diese hermetisch verschlossen an einen kühlen Ort, so erstarrt im Verlauf einiger Stunden der Inhalt zu einer verfilzten, feinen, farblosen Krystallmasse von hydroschwefligsaurem Natrium ($NaHSO_2$). Die so erhaltenen Krystalle werden nun möglichst rasch abgepresst, zur Befreiung von etwas Zinksalz in wenig Wasser gelöst und das Zinksalz mit Alkohol ausgefällt. Feucht werden sie unter starker Wärmeentwickelung und Bildung von saurem schwefligsaurem Natrium durch den Sauerstoff der Luft zersetzt. Im trocknen Zustande wirkt Sauerstoff nicht ein und müssen die Krystalle daher rasch abgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie sind leicht löslich in Wasser, weniger in verdünntem Alkohol, unlöslich in concentrirtem. Beim Erhitzen des hydroschwefligsauren Natriums entweicht etwas Wasser, Schwefel und schweflige Säure, und hinterbleibt ein Rückstand von schwefligsaurem Natrium und Schwefelnatrium. Die Bildung dieses Salzes findet auch bei Anwendung von Eisen oder Mangan an Stelle des Zinks statt. Unterschwefligsaures Natrium tritt nach Schützenberger nur als secundäres Zersetzungsproduct des hydroschwefligsauren Natriums auf. Dieses geht nämlich in wässeriger Lösung auch bei Luftabschluss in unterschwefligsaures Natrium über:

$$2 HNaSO_2 = H_2O + Na_2S_2O_3.$$

Gibt man saures schwefligsaures Natrium in eine Thonzelle, die in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Gefässe steht, taucht in erstere den negativen Pol einer galvanischen Säule, in letzteres den positiven, so entwickelt sich in der Schwefelsäure Sauerstoff, während das schwefligsaure Salz, in dem keine Wasserstoffentwickelung zu bemerken ist, in hydroschwefligsaures Natrium übergeht. Schon Schönbein beobachtete, dass schweflige Säure durch beginnende Elektrolyse gelbbraun wird und dann Indigolösung und Lackmustinctur energisch entfärbt. — Die freie Säure kann man aus dem Natriumsalz durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure erhalten.

Das hydroschwefligsaure Natrium wird in der Färberei und Kattundruckerei zur Reduction des Indigos benutzt, und ist auch zur Titrirung

von freiem (in Wasser gelösten) Sauerstoff vorgeschlagen (Schützenberger, Gerardin[1]) und F. Mohr)[2]).

In der organischen Chemie sind einige Verbindungen bekannt, die der hydroschwefligen Säure völlig entsprechen. So die phenylschweflige Säure $SO\begin{cases}C_6H_5\\OH\end{cases}$ (Kalle[3]), Otto und Ostrop)[4]) und die äthylschweflige Säure $SO\begin{cases}C_2H_5\\OH\end{cases}$ (Wischin)[5]). Diese Verbindungen sind also hydroschweflige Säuren, in denen das eine an Schwefel gebundene Wasserstoffatom durch Phenyl oder Aethyl ersetzt ist. Sie werden durch Reduction der Chloride der Sulfosäuren (vgl. S. 634) erhalten; die phenylschweflige Säure z. B. durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Benzolsulfosäurechlorid:

$$C_6H_5SO_2Cl + H_2 = C_6H_5SO_2H + HCl.$$

Schwefelsäure.

Von dem Schwefeltrioxyd SO_3 leiten sich drei Hydrate ab, indem die drei Sauerstoffatome nach einander durch Hydroxyl ersetzt werden:

$$\begin{array}{l} SO_3 \\ SO_2(OH)_2 \\ SO\ (OH)_4 \\ S\ \ (OH)_6. \end{array}$$

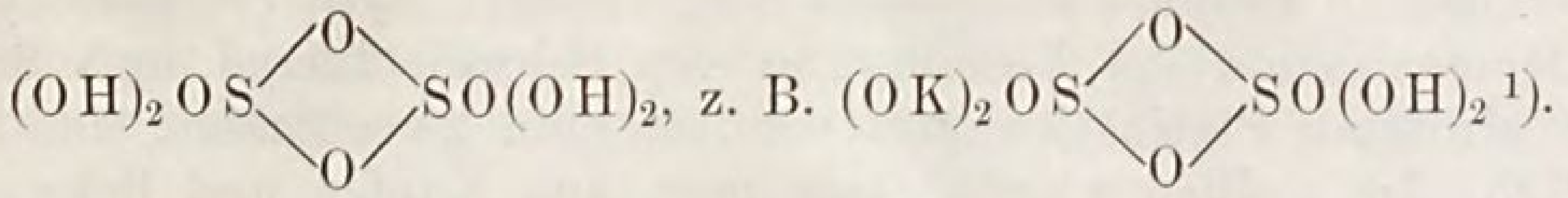
Von diesen Hydraten wird das erste, die Dihydroxylschwefelsäure gewöhnlich schlechthin als Schwefelsäure oder Schwefelsäurehydrat bezeichnet. Dadurch, dass zwei Molecüle dieses Hydrats unter Austritt von je einer Hydroxylgruppe und Ersetzung beider durch ein Sauerstoffatom zu einem Molecül zusammentreten, entsteht eine Dischwefelsäure, gewöhnlich Pyroschwefelsäure genannt:

$$\begin{array}{l} SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \\ SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \end{array} \qquad \begin{array}{l} SO_2\diagdown^{OH} \\ \qquad\quad >O. \\ SO_2\diagup_{OH} \end{array}$$

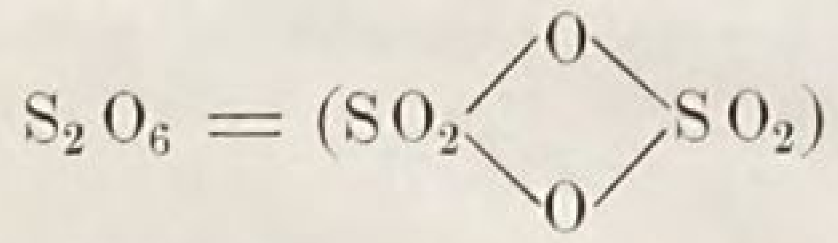
Salze sind noch von einer Säure bekannt, welche sich in der Weise aus der Tetrahydroxylschwefelsäure $SO(OH)_4$ ableitet, dass zwei Hy-

1) Compt. rend. **75**, 879; Dingl. polyt. J. **206**, 208. Vgl. Schützenberger und Risler, Compt. rend. **76**, 1214. — 2) Zeitschr. anal. Chem. 1873, 138. — 3) Ann. Chem. Pharm. **119**, 153. — 4) Zeitschr. Chem. 1866, 372 und 599. — 5) Ann. Chem. Pharm. **139**, 364.

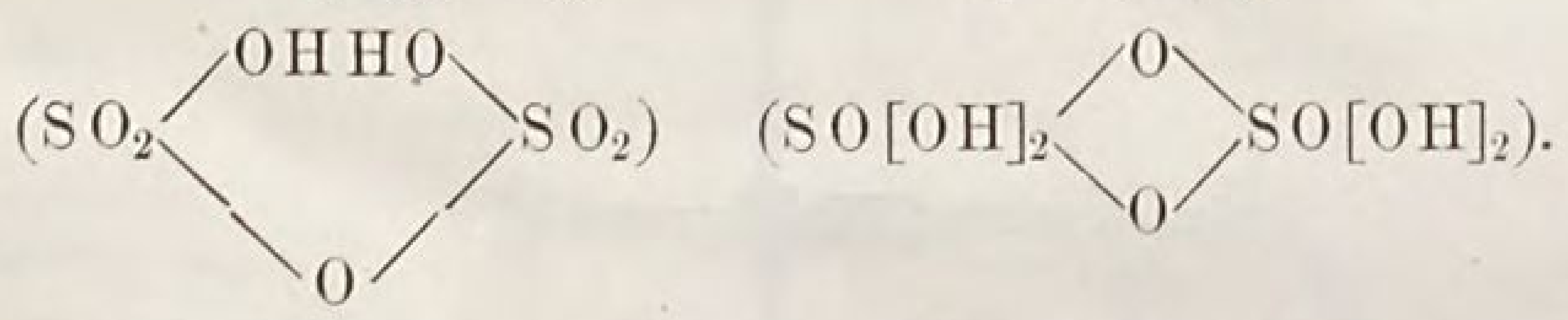
droxylwasserstoffatome durch den zweiwerthigen Rest $SO(OH)_2$ (Hydrat $SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ weniger ein Atom Sauerstoff) ersetzt sind:



Diese beiden Säuren kann man sich auch aus einem verdoppelten Anhydrid S_2O_6 durch Ersetzung von Sauerstoff durch Hydroxyl entstanden denken:



$S_2O_5(OH)_2$ $S_2O_4(OH)_4$



Wir behandeln zuerst das Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäureanhydrid und schliessen daran die erst neuerlichst dargestellten Verbindungen, Schwefelsesquioxyd und Schwefelheptoxyd, an.

Schwefeltrioxyd.

(Schwefelsäureanhydrid, wasserfreie Schwefelsäure.)

Literatur: F. C. Vogel, Schw. J. **4**, 121. — Bussy, Ann. chim. phys. **26**, 411. — Wach, Schw. J. **50**, 1. — H. Rose, Pogg. Ann. **39**, 173. — Fischer, Pogg. Ann. **16**, 119. — Magnus, Pogg. Ann. **24**, 610. — Barreswil, Compt. rend. **25**, 30. — Marignac, Archiv. phys. nat. **22**, 225; Ann. Chem. Pharm. **88**, 230.

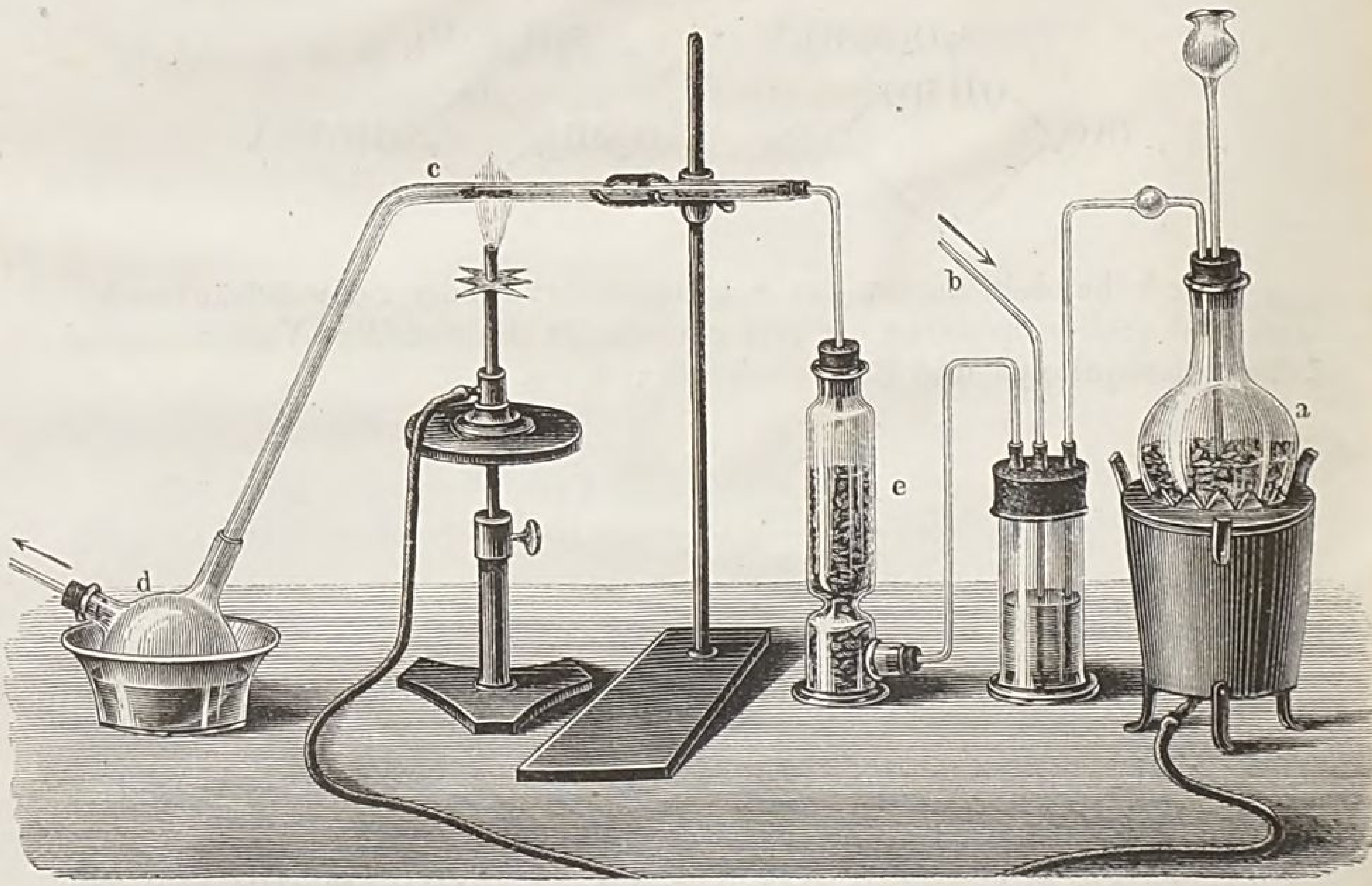
Formel: SO_3. — Moleculargewicht = 80 (nach Stas = 79·86). — Dampfdichte = 2·76609 (Luft = 1), Volumgewicht = 39·39 (H = 1). — In 100: S = 40, O = 60.

Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff vereinigen sich, wie wir schon früher (S. 627 u. f.) sahen, nicht direct, wohl aber unter dem Einfluss des elektrischen Funkenstroms [2]) und beim Ueberleiten des Gemisches beider Gase über erhitzten Platinschwamm. Im ersteren Fall findet nach Deville [3]) nur so lange Vereinigung statt, bis eine gewisse Menge

[1]) Sogenanntes übersaures schwefelsaures Kalium. — [2]) H. Buff und A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **113**, 129. — [3]) Bull. soc. chim. (2) **3**, 366.

Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid) gebildet ist, erfolgt aber vollständige Vereinigung, wenn das Schwefeltrioxyd stetig fortgenommen wird, z. B. durch concentrirte Schwefelsäure. Nach Berthelot[1]) ist das so entstandene Product aber nicht SO_3, sondern S_2O_7 (vergleiche S. 653). Zur Demonstration der Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff durch erhitzten Platinschwamm benutzt man zweckmässig den Apparat Fig. 225. Im Kolben *a* entwickelt man aus Kupfer und Schwefelsäure Schwefeldioxyd, durch *b* strömt aus einem Gasometer Sauerstoff ein, dann wird das Gemisch durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet und geht nun durch das schwer schmelzbare Glasrohr *c*, welches zum Theil mit Platinschwamm oder besser mit platinirtem Asbest gefüllt ist. Sobald

Fig. 225.



letzterer bis zum schwachen Glühen erhitzt wird, erfüllt sich die Vorlage *d* mit dichten weissen Nebeln von Schwefeltrioxyd, die, wenn man die Vorlage abkühlt, zu weissen Nadeln sich verdichten. Natürlich ist es durchaus nöthig, dass die Gase völlig trocken sind, da Schwefeltrioxyd begierig Feuchtigkeit absorbirt und zu Schwefelsäure zerfliesst. Den platinirten Asbest bereitet man sich am einfachsten in der Weise, dass man Asbest zuerst in eine concentrirte Lösung von Platinchlorid ($PtCl_4$), dann in eine Salmiaklösung bringt, abtropfen lässt, trocknet und glüht. Es schlägt sich so auf den Asbestfasern Ammoniumplatinchlorid $(NH_4)_2PtCl_6$ nieder, das beim Glühen sich zersetzt und metallisches Platin hinterlässt. Ebenso wie Platin, wirken auch einige Oxyde, wie Kupferoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd (Mahla und Wöhler)[2]).

[1]) Compt. rend. **86**, 20. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **81**, 255.

Auch durch Einwirkung von Ozon auf Schwefligsäureanhydrid entsteht Schwefeltrioxyd.

Gewöhnlich stellt man das Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäureanhydrid durch Erhitzen von rauchender Schwefelsäure aus Vitriolöl, dar. Dieses enthält, wie wir später sehen werden, Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$, welche bei mässigem Erhitzen in Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure zerfällt:

$$H_2S_2O_7 = SO_3 + H_2SO_4.$$

Das Vitriolöl wird in eine trockne Retorte gegeben, eine trockne Vorlage vorgelegt, die man gut abkühlt und dann die Retorte erwärmt. Der Dampf der wasserfreien Säure verdichtet sich in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse. Nach Osann[1]) ist es sehr zweckmässig, einen langen, spiralförmig gewundenen Platindraht in die Retorte zu bringen, dessen eines Ende auf den Boden und dessen anderes bis nahe an den Hals der Retorte reicht, Berzelius empfiehlt, die Retorte hauptsächlich von der Seite zu erhitzen, z. B. sie auf eine thönerne Unterlage zu stellen und dann mit Kohlen zu umgeben. Es soll so das Anhydrid bei weitem leichter übergehen.

Steht Vitriolöl nicht zu Gebote, so bereitet man die wasserfreie Schwefelsäure durch Destillation aus solchen entwässerten Schwefelsäure-Salzen, welche in hoher Temperatur die Schwefelsäure entlassen. Oder man destillirt aus solchen Salzen zunächst eine rauchende Säure und benutzt diese auf angegebene Weise. Ein solches Salz ist z. B. das schwefelsaure Eisenoxyd $Fe_2(SO_4)_3$, das beim Erhitzen in Eisenoxyd und Schwefeltrioxyd zerfällt:

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3.$$

Auf diese Weise wurde das Schwefelsäureanhydrid zuerst und zwar schon von Basilius Valentinus dargestellt und von diesem als „philosophisches Salz“ bezeichnet. Die Gewinnung aus rauchender Schwefelsäure wurde zuerst von Bernhardt 1755 in seinen „Chymischen Versuchen und Erfahrungen“ angegeben. Bernhardt nannte das Anhydrid *Sal volatile olei vitrioli.* — Zur Darstellung des schwefelsauren Eisenoxyds für unseren Zweck übergiesst man den Rückstand von der fabrikmässigen Bereitung des Vitriolöls, das sogenannte *Caput mortuum vitrioli* (vergl. bei Pyroschwefelsäure), mit etwa dem anderthalbfachen Gewichte englischer Schwefelsäure und dampft die Masse in einem gusseisernen Kessel oder in einem Tiegel zur Trockne. Oder man calcinirt getrockneten Eisenvitriol bei hinreichend hoher Temperatur in einem eisernen Kessel, wobei man schliesslich mit etwas Salpetersäure besprengen kann. Oder man löst 10 Thle. Eisenvitriol in Wasser, gibt 14 Thle. englische Schwefelsäure zu der Lösung und erhitzt sie, unter allmäligem Zusetzen von Salpetersäure, bis zu vollständiger Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd, dampft ein und trocknet die syrupartige Masse aus.

Die Destillation wird am besten in einer beschlagenen Glasretorte so ausgeführt, wie es Fig. 226 (a. f. S.) zeigt. Bei dem Füllen der Retorte mit der trocknen Masse verhütet man die Verunreinigung des Halses, indem

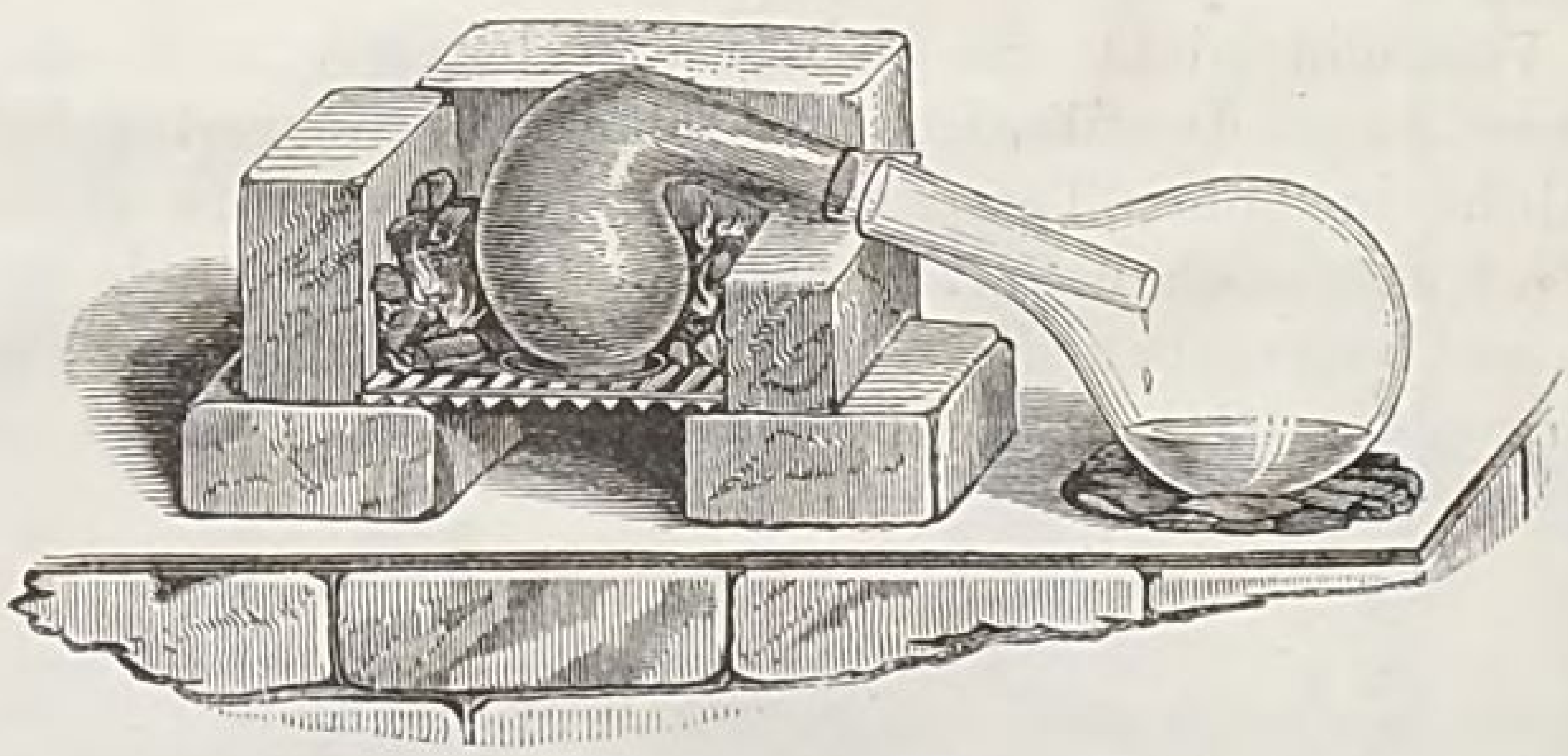
[1]) Dingl. polyt. J. 151, 158; Chem. Centralbl. 1858, 941.

man diesen mit einer Papierröhre ausfüttert. Sollten anfangs noch zu wässrige Dämpfe übergehen, wegen unvollständigen Austrocknens, so legt man die Vorlage nicht eher vor, als bis starke Nebel das Auftreten der rauchenden oder wasserfreien Säure anzeigen. Die Destillation erfordert Glühhitze.

In gleicher Weise destillirt, liefert saures schwefelsaures Natrium rauchende oder wasserfreie Schwefelsäure. Man erhält das Salz, indem man 3 Thle. entwässertes, schwefelsaures Natrium mit 2 Thln. englischer Schwefelsäure erhitzt, bis bei anfangender Glühhitze der Rückstand ohne Aufschäumen schmilzt. Das ruhig schmelzende Salz wird auf eine Platte ausgegossen, zerschlagen und sogleich in die Retorte gegeben. In Frankreich soll man das saure schwefelsaure Natrium zur fabrikmässigen Gewinnung von rauchender Schwefelsäure benutzen, nämlich die bei dessen Destillation auftretenden Dämpfe in Vorlagen treten lassen, worin sich englische Schwefelsäure befindet (Prelier)[1]).

Trocknes schwefelsaures Platin und schwefelsaures Silber geben bei der Zersetzung in höherer Temperatur unmittelbar Schwefelsäureanhydrid.

Fig. 226.



Letzteres Salz dürfte zur Bereitung kleinerer Mengen der Säure sehr geeignet sein, da das zurückbleibende metallische Silber durch Erhitzen mit concentrirter reiner Schwefelsäure wieder in Schwefelsäure-Salz zu verwandeln ist. Auch schwefelsaures Antimon und schwefelsaures Wismuth, die man durch Behandeln der gepulverten Metalle mit englischer Schwefelsäure bei höherer Temperatur und Eindampfen erhält, sollen wasserfreie oder doch stark rauchende Schwefelsäure bei der Destillation liefern.

Werden rauchendes Vitriolöl oder englische Schwefelsäure mit wasserfreier Phosphorsäure (Phosphorsäureanhydrid) in einer Retorte erhitzt, so destillirt wasserfreie Schwefelsäure. Die wasserfreie Phosphorsäure entzieht nämlich mit Leichtigkeit jenen Säuren das Hydratwasser und Wasser.

$$H_2SO_4 + P_2O_5 = SO_3 + 2HPO_3.$$

C. Winkler[2]) hat zur Darstellung des Schwefelsäureanhydrids die oben angegebene Wirkung von erhitztem platinirtem Asbest auf ein Gemisch von Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff vorgeschlagen. Man muss dabei reine, namentlich staubfreie schweflige Säure anwenden, da sonst das Platin leicht seine Wirksamkeit verliert und darf den Sauerstoff nicht

[1]) Pharm. Centralblatt 1848, 304. — [2]) Dingl. polyt. J. 218, 128.

durch Luft ersetzen, weil das Platin um so schlechter wirkt, je mehr der Sauerstoff durch indifferente Gase verdünnt ist. Aus diesem Grunde fand es Winkler am zweckmässigsten, Schwefelsäure durch Erhitzen zu zersetzen, aus dem erhaltenen Gemisch von Sauerstoff, schwefliger Säure und Wasser, letzteres wegzunehmen und nun das Gasgemisch, welches genau die zur Bildung von Schwefeltrioxyd nöthigen Mengen von Sauerstoff und Schwefeldioxyd enthält, zu vereinigen. Er lässt concentrirte Schwefelsäure in ein mit Porcellanscherben gefülltes und zum Glühen erhitztes Rohr tropfen, wobei die Säure gemäss der Gleichung:

$$H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + O,$$

zerfällt, trocknet die entweichenden Gase durch mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke und leitet sie dann durch ein Glasrohr, dessen horizontaler Theil mit platinirtem Asbest (8·5 Proc. Platin) gefüllt ist [1]). Es wurden so 73·7 Procent von dem Anhydridgehalt der angewandten Schwefelsäure erhalten.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Anhydrid muss, falls es ganz rein sein soll, noch mehrfach rectificirt werden. Zur letzten Reinigung destillirt man es nach R. Weber [2]) in einer knieförmig gebogenen, zugeschmolzenen dünnwandigen Glasröhre von 6 bis 8 mm Durchmesser und nicht unter 20 cm langen Schenkeln. Am Ende des einen Schenkels wird durch Verengen der Röhre ein ca. 30 mm langes Gefäss gebildet, worin die bei den ersten Umdestillationen ausgeschiedenen Partien von Hydrat sich ansammeln, so dass sie durch Abschmelzen dieses Behälters leicht entfernt werden können. Nachdem nun durch vorsichtige Destillation der grössere Theil des Anhydrids in den anderen Schenkel übergeführt worden, wird derselbe zur Beseitigung des an der Glaswand noch haftenden, Hydrat enthaltenden, Antheiles mit diesem Destillat gut ausgespült, worauf, nachdem diese Flüssigkeit zurückgegossen worden, die Destillation wiederholt wird. Der grösste Theil des Hydrats verbleibt dann in dem erwähnten Reservoire, welches nun mit der Vorsicht abgeschmolzen wird, dass dabei nicht feuchte Luft in die Röhre eindringt. Von diesem nun schon wesentlich reineren Producte wird ein Theil durch gelindes Erwärmen überdestillirt, wobei ein heftiges Sieden nicht eintreten darf. Nachdem mit dieser Flüssigkeit der als Vorlage dienende Schenkel ausgespült, wird nun, und zwar mit der grössten Vorsicht, ein Theil abdestillirt, wobei die Temperatur nur nahe bis zum Siedepunkte erhöht werden darf. Das erhaltene Destillat wird durch Erkalten, etwa durch Auftröpfeln von Aether, zum Erstarren gebracht und während einiger Stunden im festen Zustande erhalten. Bei gelindem Erwärmen schmilzt nun in der Regel das Product nicht vollständig wieder, vielmehr verbleiben in der Flüssigkeit weisse undurchsichtige Flocken, welche sich leicht vereinigen und in dem oberen leeren Theile durch Adhäsion befestigen lassen. Die Flüssigkeit bringt man wieder zum Erstarren und dann zum Aufthauen, wobei sich in der Regel mehrmals noch kleine Partikel dieses Residuums abscheiden. Sobald dies nicht mehr der Fall, ist das Anhydrid völlig rein.

[1]) Vgl. R. Messel und W. Squire, Chem. News **33**, 177. — [2]) Pogg. Ann. **159**, 315.

Das Schwefeltrioxyd existirt, wie es scheint, in zwei Modificationen, die leicht in einander übergehen. In der einen Modification bildet es eine farblose, dünne Flüssigkeit, die bei + 16° zu langen, durchsichtigen Prismen erstarrt. Bei sehr langsamem Abkühlen bleibt es mitunter bis 0° flüssig, erstarrt dann aber beim Schütteln plötzlich unter Erwärmung auf 16° [1]). Der Schmelzpunkt liegt nach Marignac bei 15 bis 18°, nach Vogel über 12 bis 19°, nach Fischer bei 22 bis 24°, nach Bussy bei 25°, nach H. L. Buff bei 29·5°. Diese abweichenden Angaben erklären sich wahrscheinlich dadurch, dass das Oxyd leicht in die andere höher schmelzende Modification übergeht. Das specifische Gewicht ist bei 30° = 1·9546, bei 20° = 1·97 (Bussy), bei 25° = 1·9086 (H. L. Buff) [2]). Der Ausdehnungscoefficient für 1° zwischen 25 und 45° ist = 0·0027, also viel grösser als der anderer Flüssigkeiten und beinahe drei Viertel von dem eines Gases.

Beim Aufbewahren des Anhydrids bei Temperaturen unter 25° geht es allmälig in die zweite Modification über. Diese bildet feine federartig und sternförmig zur amiantähnlichen Masse zusammengehäufte Nadeln, ist zähe, faserig und schwer zerschneidbar. Nach Marignac schmilzt es langsam bei 80 bis 100°, und wahrscheinlich nur deshalb, weil es in die andere Modification übergeht. Nach Schulz-Sellac hat das Anhydrid gar keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern geht über 50° ganz allmälig in die andere flüssige Modification über. Bei der Destillation scheint die schwer schmelzbare Modification ebenfalls in die leichter schmelzbare überzugehen. Der Siedepunkt der letzteren liegt nach Mitscherlich bei ungefähr 35°, nach Schulz-Sellac unter 760 mm Druck bei 46°, nach H. L. Buff bei 46 bis 47°, nach Fischer bei 52 bis 56°. Bei 20° ist die Tension des Dampfes nach Schulz-Sellac = 0·2 m. Der Dampf ist farblos und erzeugt, wenn er sich mit Luft mischt, dichte weisse Nebel, indem er die Feuchtigkeit der Luft verdichtet, damit ein wenig flüchtiges Hydrat bildend, das sich als Bläschendampf niederschlägt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur raucht das Anhydrid sehr stark. Mitscherlich fand das specif. Gewicht des Dampfes zu 3·0, Schulz-Sellac [3]) zu 2·74 bis 2·76, das aus der Molecularformel SO_3 berechnete ist 2·76609. Die Bildungswärme des Anhydrids beträgt 103 230 Wärmeeinheiten.

Nach den neuesten Angaben von R. Weber [4]) existiren keine zwei Modificationen des Anhydrids. Alle dies bezüglichen Angaben rühren nach ihm nur davon her, dass das angewandte Anhydrid noch etwas Hydrat enthielt. Das völlig reine, wie wir oben gesehen haben, dargestellte Anhydrid bildet nach ihm bei milder Lufttemperatur eine farblose Flüssigkeit, die bei langsamem Erkalten zu langen, klaren prismatischen Krystallen erstarrt, welche von den weissen asbestartigen Nadeln des gewöhnlichen sogenannten Anhydrids ganz verschieden sind. Es schmilzt bei 14·8°, siedet bei 46·2° (337·6 paris. Lin. Druck) und hat bei 16° ein specif. Gewicht von 1·940. Der weisse asbestartige, nicht schmelzbare Körper, der Veranlassung zur Annahme von zwei Modificationen ge-

[1]) Schulz-Sellac, Pogg. Ann. **139**, 480. — [2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **4**, 129. — [3]) Pogg. Ann. **139**, 488. — [4]) Pogg. Ann. **159**, 313.

geben hat, ist nach Weber ein Hydrat und entsteht durch geringe Wasseraufnahme des Anhydrids [1]).

Völlig trocken röthet das Anhydrid Lackmuspapier nicht und lässt sich zwischen den trocknen Fingern kneten; die saure und ätzende Wirkung desselben kommt erst beim Zusammentreffen mit Wasser zum Vorschein. Seine Neigung, sich mit Wasser zu Hydrat zu vereinigen, ist ausserordentlich gross, es nimmt begierig Feuchtigkeit aus der Luft auf, raucht und zerfliesst; wirft oder tropft man es in Wasser, so hört man ein Zischen, wie beim Eintauchen eines glühenden Metalls in Wasser, und es findet sehr bedeutende Erhitzung statt. Man darf nicht versuchen, Wasser zu dem Anhydrid zu geben, es würde in Folge von Dampfbildung unfehlbar umhergeschleudert. Bringt man nach Vogel 4 Thle. des Anhydrids mit 1 Thl. Wasser zusammen, so wird die entstehende Verbindung unter Lichtentwickelung und Explosion in Dampf verwandelt. Die Lösungswärme des Anhydrids in viel Wasser ist nach Thomsen [2]) 39170, nach Berthelot [3]) 37300 Wärmeeinheiten. Holz, Papier u. s. w. werden durch das Anhydrid in eine verkohlte Masse umgewandelt, indem es die Bildung von Wasser veranlasst. Erhitzter Kalk und Baryt erglühen in dem Dampf des Anhydrids; es entstehen schwefelsaures Calcium und schwefelsaures Baryum.

Ein Atom Sauerstoff ist in dem Schwefeltrioxyd nur lose gebunden, letzteres zeigt daher Neigung, Schwefligsäureanhydrid abzuspalten. Bringt man Schwefeltrioxyd z. B. mit Phosphorchlorür zusammen, so bildet sich selbst bei starker Abkühlung unter Zischen und heftiger Reaction Phosphoroxychlorid und Schwefligsäureanhydrid (Armstrong [4]), Michaelis) [5]):

$$SO_3 + PCl_3 = SO_2 + PCl_3O.$$

Leitet man es dampfförmig durch ein glühendes Rohr, so zerfällt es in Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff, und zwar entstehen 2 Vol, des ersteren und 1 Vol. des letzteren:

2 Vol. SO_2	= 4·42656
1 Vol. O	= 1·10563
2 Vol. SO_3	= 5·53219
1 Vol. oder specif. Gewicht	= 2·76609.

Durch Elektrolyse lässt sich das Anhydrid für sich allein nicht zerlegen, da es die Elektricität nicht leitet, wohl aber wenn es in Schwefelsäure gelöst ist; am positiven Pol tritt dann Sauerstoff (nach Berthelot bildet sich auch Schwefelheptoxyd) auf, am negativen Pol Schwefel, der die Lösung blau färbt (Geuther) [6]). Schwefel wird nämlich von dem Anhydrid gelöst, indem je nach der Menge des Schwefels (S. 552) blaue, grüne oder braune Lösungen entstehen. In der blauen Lösung ist Schwefelsesquioxyd enthalten, welches weiter unten ausführlich besprochen wird. Beim Erwärmen geben diese Lösungen Schwefeldioxyd aus und Wasser zersetzt dieselben unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von

[1]) Diese Angabe bedarf noch der Bestätigung. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 710. — [3]) Compt. rend. **77**, 24. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 732. — [5]) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Nat. 6, 239. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **109**, 129.

Schwefelsäurehydrat und schwefliger Säure (Vogel, Wach). Auch mit trocknem Schwefelwasserstoff färbt sich das Anhydrid blau, indem Schwefelsäurehydrat und freier Schwefel entstehen und letzterer sich in dem unzersetzten Anhydrid löst:

$$4\,SO_3 + 3\,H_2S = 3\,H_2SO_4 + 4\,S.$$

Trocknes Schwefeldioxyd wird nach H. Rose [1]) von auf 0^0 abgekühltem Anhydrid leicht absorbirt, indem eine dünne, an der Luft unter Bildung starker Nebel mit dem Geruch nach schwefliger Säure leicht verdampfende Flüssigkeit entsteht. Sie enthält 67·68 bis 72·9 Proc. SO_2 und entspricht ungefähr der Formel $SO_3 + 2\,SO_2$. Nach Schulz-Sellac [2]) ist flüssiges Schwefelsäureanhydrid mit condensirtem Schwefligsäureanhydrid in jedem Verhältniss mischbar. Der Siedepunkt einer Mischung beider zu gleichen Theilen ist $+ 5^0$.

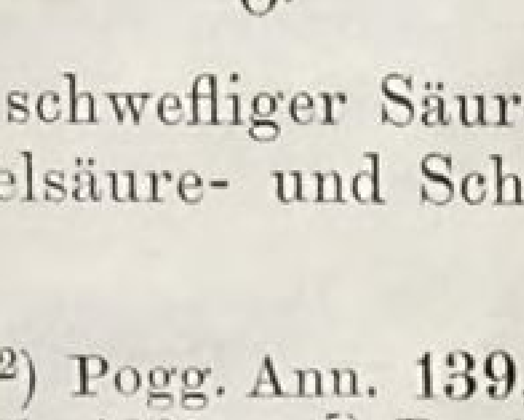
Auch mit Jod vermag sich das Schwefeltrioxyd zu verbinden. Nach Wach [3]) ist die Verbindung mit wenig Schwefeltrioxyd braun, mit mehr blau und mit noch mehr grün. Die grüne Verbindung (1 Thl. Jod, 10 Thle. SO_3) schmilzt bei 37^0 zu einer öligen Flüssigkeit, erstarrt bei $12{\cdot}5^0$ und siedet unter Zersetzung bei $107{\cdot}5^0$. Nach Schulz-Sellac [4]) bildet Jod mit den Dämpfen des Schwefelsäureanhydrids blätterige Krystalle annähernd von der Zusammensetzung J_2SO_3. Theilweise findet aber auch eine Oxydation statt, vielleicht zu Ueberjodsäure, und es entweicht Schwefligsäureanhydrid.

Mit Salzsäure verbindet sich das Schwefeltrioxyd leicht zu dem ersten Chlorid der Schwefelsäure: $SO_3HCl = SO_2\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$, und mit einigen Chlormetallen zu Salzen desselben (vergl. bei Schwefelsäurechloriden). Brom- und Jodwasserstoffsäure werden von dem Anhydrid unter Abscheidung der Halogene und Bildung von schwefliger Säure und Schwefelsäure zersetzt.

Die Constitution des Schwefeltrioxyds ist schon S. 512 besprochen worden. Die Moleculargrösse im Dampfzustande ist, wie schon gesagt, SO_3, wahrscheinlich ist aber das Molecül der festen Säure grösser und vielleicht beruhen die verschiedenen Modificationen auf Polymerie. Vielen Substanzen gegenüber verhält sich das Oxyd so, als ob die Moleculargrösse S_2O_6 wäre. Mit Phosphorpentachlorid entsteht z. B. nicht SO_2Cl_2, sondern $S_2O_5Cl_2$:

$$PCl_5 + 2\,SO_3 = PCl_3O + S_2O_5Cl_2$$

und eben so wirken viele andere Chloride. Nur mit Chlorbor bildet sich nach Gustavson [5]) bei achtstündigem Erhitzen auf 120^0 SO_2Cl_2. Die Constitution eines solchen Dianhydrids wäre:



Auch die Addition von schwefliger Säure beruht vielleicht auf einem Zusammentreten von Schwefelsäure- und Schwefligsäureanhydrid in ähn-

1) Pogg. Ann. **39**, 173. — 2) Pogg. Ann. **139**, 480. — 3) Schw. J. **50**, 37. — 4) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1871, 109. — 5) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 9.

licher Weise. Die den Analysen von Rose ungefähr entsprechende Verbindung $SO_3 + 2SO_2$ könnte z. B. die Constitution besitzen:



Schwefelheptoxyd.

Literatur: Berthelot, Compt. rend. **86**, 20 u. 277; J. pr. Chem. (2) **17**, 48. — Ann. chim. phys. (5) **12**, 463.

Formel: S_2O_7. — Moleculargewicht = 176 (nach Stas = 175·68).

Diese Verbindung ist von Berthelot ganz kürzlich dargestellt worden, und zwar durch Einwirkung eines starken elektrischen Stromes auf ein Gemisch von trocknem Schwefligsäuregas und trocknem Sauerstoff, wobei sich, wie wir S. 645 gesehen, nach früheren Angaben Schwefeltrioxyd bilden soll oder durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf Schwefeltrioxyd und Sauerstoff. Sie scheidet sich hierbei in öligen Tropfen ab, die bei 0° krystallinisch erstarren oder in Form zolllanger durchsichtiger Nadeln. An der Luft raucht das Schwefelheptoxyd sehr stark und hält sich bei einer dem Nullpunkt nahen Temperatur mehrere Tage unverändert, nach etwa 14 Tagen tritt freiwillige Zersetzung ein. Durch Erwärmen zerfällt es sogleich in Schwefeltrioxyd und Sauerstoff:

$$S_2O_7 = 2SO_3 + O.$$

Ebenso entsteht mit Wasser Sauerstoff und Schwefelsäurehydrat:

$$S_2O_7 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + O.$$

In concentrirter Schwefelsäure ist es unzersetzt löslich, und diese Lösung bleibt auch einige Zeit unverändert. Eine solche Lösung erhält man nach Berthelot bei der Elektrolyse von concentrirter Schwefelsäure.

Wie man sieht, verhält sich das Schwefelheptoxyd wie eine sehr lose Verbindung von Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff und ganz analog den Additionsproducten mit Jod und mit schwefliger Säure.

Schwefelsesquioxyd.

Literatur: Buchholz, Gehl. J. **3**, 7. — F. C. Vogel, Schweig. J. **4**, 121. — Schweigger, Schweig. J. **13**, 484. — Wach, Schweig. J. **50**, 1. — Berzelius, Lehrbuch 5. Aufl. **1**, 485. — Stein, J. pr. Chem. (2) **6**, 172. — R. Weber, Pogg. Ann. **156**, 531.

Formel: S_2O_3. — Moleculargewicht = 112 (nach Stas = 111·84).

Buchholz bemerkte zuerst (1804), als er in der Absicht, eine recht reichliche Ausbeute von fester Schwefelsäure zu erzielen, ein Gemisch von

Schwefel und rauchendem Vitriolöl in einer Retorte destillirte, dass so eine intensiv blaue Flüssigkeit entsteht, und Vogel stellte dieselbe durch directes Zusammenbringen von Schwefel und Schwefelsäureanhydrid dar (1812). Er erhielt dabei auch eine grüne, sowie eine braun gefärbte Flüssigkeit, je nachdem er geringere oder grössere Mengen von Schwefel dem Anhydrid zusetzte. Wach versuchte es, das Verhältniss, in welchem Schwefel und Anhydrid in den farbigen Verbindungen enthalten sind, zu ermitteln, indem er gewogene Mengen beider Körper in Glasröhren einschmolz, durch Erwärmen ihre Vereinigung herbeiführte und die Farbe der entstandenen Producte beobachtete. Aus einem Gemisch von 8 Thln. Schwefel und 40 Thln. Anhydrid soll die braune Verbindung entstehen, während die grüne seiner Angabe nach aus 6 Thln. Schwefel und 40 Thln. Anhydrid, die blaue aus 4 Thln. Schwefel und 40 Thln. Anhydrid sich bildet. Wach arbeitete aber wahrscheinlich mit einem viel Hydrat enthaltenden Anhydrid. Vogel, Berzelius und in neuerer Zeit Stein waren der Ansicht, dass in diesen gefärbten Flüssigkeiten Schwefel gelöst oder doch in einem Zustande höchst feiner Vertheilung enthalten sei. R. Weber zeigte aber 1875, dass die Bildung der blauen Flüssigkeit auf der Lösung eines neuen Oxydes des Schwefels, des Schwefelsesquioxydes (S_2O_3), beruhe.

Dieses Oxyd wird nach Weber folgendermaassen dargestellt: In durch sorgfältig geleitete Rectification völlig von Schwefelsäurehydrat befreites Schwefelsäureanhydrid werden gut getrocknete Schwefelblumen nach und nach eingetragen und erst dann neue Mengen von Schwefel hinzugefügt, wenn der früher zugesetzte gebunden ist. Der eingetragene Schwefel zerfliesst im Moment der Berührung mit dem Anhydrid zu blau gefärbten Tröpfchen, welche sich mit demselben nicht mischen, darin untersinken und alsbald erstarren. Zur Ausführung dieser Operation ist ein gewöhnliches Reagensglas sehr geeignet, welches man, um die Feuchtigkeit der Luft abzuhalten, mit einem kleinen Porzellantiegel bedeckt. Es ist zweckmässig, das Glas nach jedem Eintragen der kleinen Schwefelpartien zu neigen, so dass die Tröpfchen der entstandenen Verbindung mit der Glaswand in Berührung kommen, worüber sie sich dann verbreiten und zu einer dünnen Kruste erhärten, welche weniger Anhydrid einschliesst als die von der Flüssigkeit ringsum umgebenen erstarrten Tröpfchen. Zweckmässig wird dabei durch Wasser von 12 bis 15° gekühlt, um eine Zersetzung durch eingetretene Erwärmung zu verhindern. Nachdem etwa 1 g Schwefel eingetragen, wird das überschüssige, bei guter Leitung des Processes völlig farblose Anhydrid abgegossen, das letzte Residuum durch höchst vorsichtig ausgeführte Verdunstung bei einer die Blutwärme nicht übersteigenden Temperatur beseitigt und die an der Glaswand haftende Schicht der Substanz mit einem scharfkantigen Glasstabe abgeschabt.

Das so erhaltene Schwefelsesquioxyd bildet bläulichgrün gefärbte zerreibliche Krusten von einer dem Malachit ähnlichen Structur. Die Krusten sind Aggregate warzenförmiger Krystallgruppen, welche indessen nur mit der Loupe erkennbar sind. Die Verbindung ist nur im Momente ihres Entstehens flüssig; sie erstarrt sehr bald und kann dann nicht mehr unzersetzt geschmolzen werden. Sie zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur schon nach kurzer Zeit, erheblich rascher beim Erwärmen. Dabei entwickelt sich schweflige Säure, und es bleibt, wenn bei Ausschluss von Feuchtigkeit operirt wird, vollständig trockner Schwefel zurück, welcher

in Folge seiner feinen Zertheilung eine sehr hellgelbe Farbe besitzt. An feuchter Luft zieht die Substanz rasch Wasser an und zerfliesst zu einer klaren braunen Flüssigkeit, welche durch Aufnahme von mehr Feuchtigkeit sich trübt, indem Schwefel sich ausscheidet. Beim Eintragen in kaltes Wasser findet sofort eine Zersetzung unter heftigem Zischen statt. Der dabei abgeschiedene Schwefel ist grösstentheils von weicher, zäher Beschaffenheit. Bei dieser Zersetzung bilden sich Schwefelsäure, schweflige Säure und ausserdem unterschweflige Säure oder eine derselben ähnlich sich verhaltende Polythionsäure. Mit absolutem Alkohol und auch wasserfreiem Aether zersetzt sich der blaue Körper unter Abscheidung von Schwefel.

Das Sesquioxyd ist unlöslich in ganz reinem Schwefelsäureanhydrid, leicht löslich in einem Gemisch von Anhydrid und Hydrat, selbst wenn dasselbe nur wenig von letzterem enthält und zwar mit intensiv blauer Farbe. An einem kühlen Orte in zugeschmolzenem Rohre behalten solche Lösungen mehrere Wochen ihre blaue Farbe. Nach und nach erblasst dieselbe indess, die Lösungen nehmen dann einen grünen, später einen braunen Ton an und behalten zuletzt eine dem gewöhnlichen Vitriolöl ähnliche Farbe. Es bildet sich dann Schwefeldioxyd und es scheidet sich, wenn nicht sehr viel Anhydrid vorhanden war, Schwefel ab. Durch Zusatz von Schwefelsäurehydrat oder von Schwefel geht der Farbenwechsel sogleich vor sich. Die braunen Lösungen sind weit unbeständiger als die blauen. Eine Säure, welche auf 5 Mol. H_2SO_4 nur 1 Mol. SO_3 enthält, löst das Sesquioxyd sogleich mit brauner Farbe. Von gewöhnlichem Schwefelsäurehydrat wird es sogleich unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

Schwefelsäuremonohydrat.

Englische Schwefelsäure, Dihydroxylschwefelsäure.

Literatur: Clement und Desormes, Ann. chim. phys. **59**, 329; N. Gehl. J. **4**, 456. — Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **1**, 394; Gilb. Ann. **58**, 29. — John, Schw. J. **14**, 417. — Wagenmann, Pogg. Ann. **24**, 601. — Bineau, Ann. chim. phys. (3) **24**, 337; **26**, 124. — Marignac, Ann. chim. phys. (3) **39**, 184.

Formel: $H_2SO_4 = SO_2 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$. Moleculargewicht = 98 (nach Stas = 97·82). In 100: SO_3 = 84·6, H_2O 18·4.

Das erste Hydrat, welches sich von dem Schwefeltrioxyd ableitet, die Dihydroxylschwefelsäure, gewöhnlich einfach Schwefelsäure genannt, bildet eine farblose, ölige, höchst saure und ätzende Flüssigkeit von 1·842 specif. Gewicht bei 12°, deren Siedepunkt über 300° liegt. Die gewöhnlich im Handel vorkommende concentrirte Säure enthält aber immer Wasser und zwar meistens 8 Proc. und hat dann ein specif. Gewicht 1·830.

Die Schwefelsäure ist die wichtigste aller Säuren, da fast alle anderen direct oder indirect mit ihrer Hilfe dargestellt werden. Sie findet fast in allen Künsten und Gewerben Anwendung und es ist deshalb ihre Fabrikation einer der ausgedehntesten Industriezweige.

In der Natur findet sich die Schwefelsäure im gebundenen Zustande (Schwefelsäure-Salze, hauptsächlich Calciumsulfat oder Gyps) in der unorganischen sowohl als in der organischen Natur sehr verbreitet, seltener im freien Zustande, hauptsächlich in einigen vukanischen Gewässern Südamerikas. Das Wasser des Rio Vinagre enthält 0·1 Proc. und führt nach Boussingault täglich über 38000 kg der Säure mit fort. Eine heisse Quelle, welche vom Paramo de Ruiz, einem Vulkan Neu-Granadas stammt, enthält nach Lewy 0·255 Proc. Schwefelsäure. In der organischen Natur findet sie sich in den Speicheldrüsen einiger Mollusken, hauptsächlich von *Dolium galea* (2·47 Proc.) [1]).

Die Schwefelsäure ist schon seit langer Zeit bekannt. Geber scheint sie zuerst, wenn auch nur in unreinem Zustande, unter Händen gehabt zu haben. Ausführlicher lehrte Basilius Valentinus im achtzehnten Jahrhundert ihre Darstellung. Er erhitzte entweder „ein Theil Kieselsteine und des calcinirten Vitriols (Eisenvitriol) zwei Theile“ oder verbrannte Schwefel mit Salpeter. Die auf erstere Weise erhaltene Säure wurde als *Oleum vitrioli* von der aus Schwefel und Salpeter erhaltenen unterschieden, die man *Oleum sulphuris* nannte. Libavius behauptete zuerst die Identität beider. Die Darstellungsweise aus Salpeter und Schwefel gerieth jedoch bald in Vergessenheit, bis sie 1666 von Lefévre und Lémery wieder hervorgehoben wurde. Als diese unter Ludwig XIV. als Protestanten nach England flüchten mussten, verbreiteten sie dieselbe [2]) in England. Dr. Ward gründete auf diese Methode zu Richmond bei London die erste Schwefelsäurefabrik. Nach derselben wurde in ein Glasgefäss von ungefähr 200 Liter Inhalt etwas Wasser gegossen, dann ein Topf von Steinzeug hineingestellt und darin in einem eisernen Löffel ein Gemisch von Schwefel und Salpeter verbrannt, unter guter Bedeckung des Gefässes, um ein Entweichen von Dämpfen zu verhindern. Nach diesem Verfahren dargestellt, kostete das Kilogramm Säure 6 Francs, während sonst der Preis pro Kilogramm 32 Francs gewesen war. Um eine grössere Production zu ermöglichen, ersetzten 1746 Roebuck und Garbett die Glasgefässe durch einen aus Bleiplatten hergestellten grösseren Kasten und führten so zuerst in Birmingham, später (1849) auch in Prestopans (Schottland) die Bleikammern ein. Die Kammern waren etwa 6 Fuss oder höchstens 10 Fuss im Quadrat. Die in diesen Fabriken dargestellte Säure ging auch nach dem Continent und seitdem wird bis heute die durch Verbrennen von Schwefel erzeugte Säure englische Schwefelsäure genannt. In Deutschland scheint zu Ringkuhl bei Cassel die erste Bleikammer angelegt zu sein, der 1820 eine andere zu Potschappel im Plauen'schen Grunde folgte. Der Preis der Säure betrug damals in England 40 Cents, in Deutschland 20 Groschen pro Kilogramm. Die nächsten Verbesserungen waren die Ersetzung des Wassers durch Wasser-

[1]) Bödeker und Troschel, Berl. Acad. Ber. 1854, 486; vergl. S. 307; de Luca und Panceri, Bull. soc. chim. (2) **9**, 400. — [2]) Nach anderen Angaben soll Cornelius Drebbel diese Bereitungsweise in England eingeführt haben.

dampf (Lafollie 1774) und Verbrennen des Gemisches von Schwefel und Salpeter ausserhalb der Bleikammer, welch letzteres zuerst im Jahre 1813 von Chaptal in der chemischen Fabrik zu Nanterre bei Paris eingeführt worden sein soll. Es wurde dadurch der periodische Betrieb in einen continuirlichen verwandelt und die Ausbeute, welche früher pro 100 Thle. Schwefel 150 Thle. Schwefelsäure betragen hatte, wesentlich erhöht. Später wurde der Schwefel für sich verbrannt und dem Schwefligsäureanhydrid Dämpfe von Salpetersäure, salpetriger Säure oder Stickoxydgas in den Bleikammern zugeführt, oder dasselbe, wie es Gay-Lussac empfohlen, mit flüssiger Salpetersäure, die über Terrassen von Steinzeug vertheilt war, zusammengebracht. Letzteres Verfahren ist das jetzt noch allgemein übliche und wir wollen daher die Theorie desselben näher besprechen.

Trifft Schwefligsäuregas mit Salpetersäure zusammen, so gibt diese Sauerstoff ab, indem je nach der Concentration und Temperatur der Salpetersäure salpetrige Säure N_2O_3 oder Untersalpetersäure NO_2 und Schwefelsäure gebildet werden:

$$2HNO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$$
$$2HNO_3 + SO_2 = H_2SO_4 + 2NO_2.$$

Die salpetrige Säure wird von dem Schwefeldioxyd unter Mitwirkung von Wasser zu Stickoxyd reducirt:

$$N_2O_3 + SO_2 + H_2O = 2NO + H_2SO_4.$$

Die Untersalpetersäure bildet mit Wasser Salpetersäure und salpetrige Säure:

$$4NO_2 + H_2O = N_2O_3 + 2HNO_3$$

und beide Säuren wirken wie vorher. Das so entstehende Stickoxyd nimmt aus der Luft wieder Sauerstoff auf, indem vorzugsweise salpetrige Säure neben jedenfalls nur wenig Untersalpetersäure entsteht:

$$2NO + O = N_2O_3$$
$$NO + O = NO_2$$

und nun wird von Neuem schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt. Man sieht, dass es auf diese Weise nur der aus der Luft von dem Stickoxyd aufgenommene Sauerstoff ist, der die Oxydation der schwefligen Säure bewirkt und dass die salpetrige Säure und Untersalpetersäure diese Oxydation vermitteln. Es ist hierbei immer vorausgesetzt, dass eine genügende Menge von Wasser vorhanden ist. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt nämlich lebhaft salpetrige Säure, indem sich eine feste krystallinische Substanz bildet, welche man gewöhnlich als Bleikammerkrystalle bezeichnet:

$$2SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH} + N_2O_3 = 2SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{OH} + H_2O.$$

Die Verbindung ist eine Schwefelsäure, in welcher eine Hydroxylgruppe durch den Rest NO_2 ersetzt ist (Nitrosulfosäure, siehe dieselbe). Sie entsteht auch aus Untersalpetersäure (oder salpetriger Säure), Schwefeldioxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von wenig Wasser:

$$2SO_2 + H_2O + 2NO_2 + O = 2SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{OH}.$$

Fehlt es daher bei unserem Processe der Schwefelsäurebildung an Wasser, so entsteht diese Nitrosulfosäure und die zu deren Entstehung angewandte salpetrige Säure oder Untersalpetersäure ist verloren, wenn nicht nachträglich die Verbindung durch viel Wasser zersetzt wird, neben welchem sie nicht bestehen kann:

$$2SO_2{}^{NO_2}_{OH} + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3.$$

Vorausgesetzt wird auch bei der Continuität der Schwefelsäurebildung, dass die Reduction der Salpetersäure nicht weiter wie bis zu Stickoxyd geht, da das Stickoxydul (N_2O) ebenso wie das Stickgas sich nicht direct mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden vermögen. Bei gewöhnlicher Temperatur findet eine so weit gehende Reduction auch nicht statt, bei erhöhter wird dagegen das Stickoxyd theilweise zu Stickstoff (Kuhlmann[1]), die salpetrige Säure (besonders bei Gegenwart von viel Wasser) zu Stickoxydul (Weber[2]), Fremy[3]) reducirt:

$$SO_2 + H_2O + NO = H_2SO_4 + N$$
$$2SO_2 + 2H_2O + N_2O_3 = 2H_2SO_4 + N_2O.$$

Es ist daher sehr wichtig, dass das Schwefeldioxyd nicht zu heiss in die Kammern eintritt.

Mit der Theorie der Schwefelsäurebildung haben sich schon seit langer Zeit viele Chemiker beschäftigt. Clement und Desormes[4]) studirten zuerst im Jahre 1806 den Vorgang in den Bleikammern und beobachteten dabei die Bleikammerkrystalle. Sie nahmen an, dass die schweflige Säure durch den Sauerstoff der Luft vermittelst des Stickoxyds in diese Verbindung übergeführt würde und aus derselben die Schwefelsäure durch Wasser entstände. Danach bestände die Schwefelsäurebildung also in einer wiederholten Bildung und Zersetzung von Bleikammerkrystallen. Diese Krystalle wurden später von Davy (1812) rein dargestellt und die Theorie von Clement und Desormes von den meisten Chemikern angenommen. Berzelius trat derselben indessen entgegen, er nahm an, dass das Stickoxyd bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit salpetrige Säure bilde, welche die schweflige Säure direct zu Schwefelsäure oxydire, so dass die Bildung der Bleikammerkrystalle nur secundär und ohne besonderen Einfluss auf die Bildung der Schwefelsäure sei. Letztere Ansicht theilte auch Peligot, er nahm aber an, dass es nicht die salpetrige, sondern die Salpetersäure sei, die die Oxydation der schwefligen Säure bewirke. Nach Peligot's[5]) weit verbreiteter und in der vorigen Auflage dieses Buches ausführlich besprochenen Theorie würde die Schwefelsäurebildung in folgenden Phasen verlaufen:

$$2HNO_3 + SO_2 = H_2SO_4 + 2NO_2$$
$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$
$$NO + O = NO_2,$$

[1]) Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts von A. Hofmann, 1, 174. — [2]) Pogg. Ann. 127, 543. — [3]) Compt. rend. 70, 61. — [4]) Ann. chim. phys. 59, 329. — [5]) Ann. chim. phys. (3) 12, 263 (1844).

oder einfacher:

$$2HNO_3 + 3SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$$
$$2NO + O_3 + H_2O = 2HNO_3.$$

Die durch Reduction der Salpetersäure gebildete Untersalpetersäure wird also danach durch Wasser in Salpetersäure und Stickoxyd übergeführt und dieses geht durch den Sauerstoff der Luft wieder in Untersalpetersäure über, aus welcher dann Salpetersäure und Stickoxyd rückgebildet werden. Es wird also immer wieder Salpetersäure erzeugt und diese oxydirt die schweflige Säure. Gegen diese Ansicht machte Berzelius geltend, dass aus Stickoxyd und Luft bei Ueberschuss des ersteren nur salpetrige Säure, bei Ueberschuss des letzteren ein Gemisch von salpetriger Säure und Untersalpetersäure, aber keineswegs diese allein entstehe, und später Koene, dass die schweflige Säure die Salpetersäure und Untersalpetersäure zu salpetriger Säure reducire.

R. Weber [1]) endlich widerlegte durch eine Reihe von zum Theil im Grossen ausgeführten Untersuchungen die Peligot'sche Ansicht vollständig. Er zeigte, dass Untersalpetersäure mit Wasser nur salpetrige Säure und Salpetersäure, nicht Stickoxyd bildet und dass die in den Kammern vorhandene Salpetersäure so verdünnt ist (etwa 2 bis 3 Proc. stark), dass sie in der Kälte die schweflige Säure gar nicht, bei der Temperatur der Kammer nur spurenweise oxydirt. Auch concentrirte Salpetersäure oxydirt die schweflige Säure nur langsam, salpetrige Säure haltende dagegen sogleich, und auch in grosser Verdünnung ist die salpetrige Säure noch sehr wirksam. Die verdünnte Salpetersäure wirkt erst dann, wenn sich eine gewisse Menge Schwefelsäure in der Kammer gebildet hat.

Auch die Untersuchungen von Winkler [2]) haben die Angaben von Weber bestätigt, obgleich Winkler andere Schlüsse aus seinen Untersuchungen zieht. Nach ihm bilden sich aus Untersalpetersäure, Schwefeldioxyd und Wasser Bleikammerkrystalle, diese zersetzen sich mit Wasser zu Schwefelsäure und salpetriger Säure, letztere wird zu Stickoxyd reducirt und dieses wird durch den Sauerstoff der Luft wieder in Untersalpetersäure übergeführt, worauf der Kreislauf von Neuem beginnt.

Kolb [3]) kommt bei einer kritischen Besprechung der verschiedenen Theorien der Schwefelsäurefabrikation zu dem Schluss, dass die Erklärung von Peligot die beste sei; Hasenclever [4]) vertheidigt dagegen die Weber'sche Theorie.

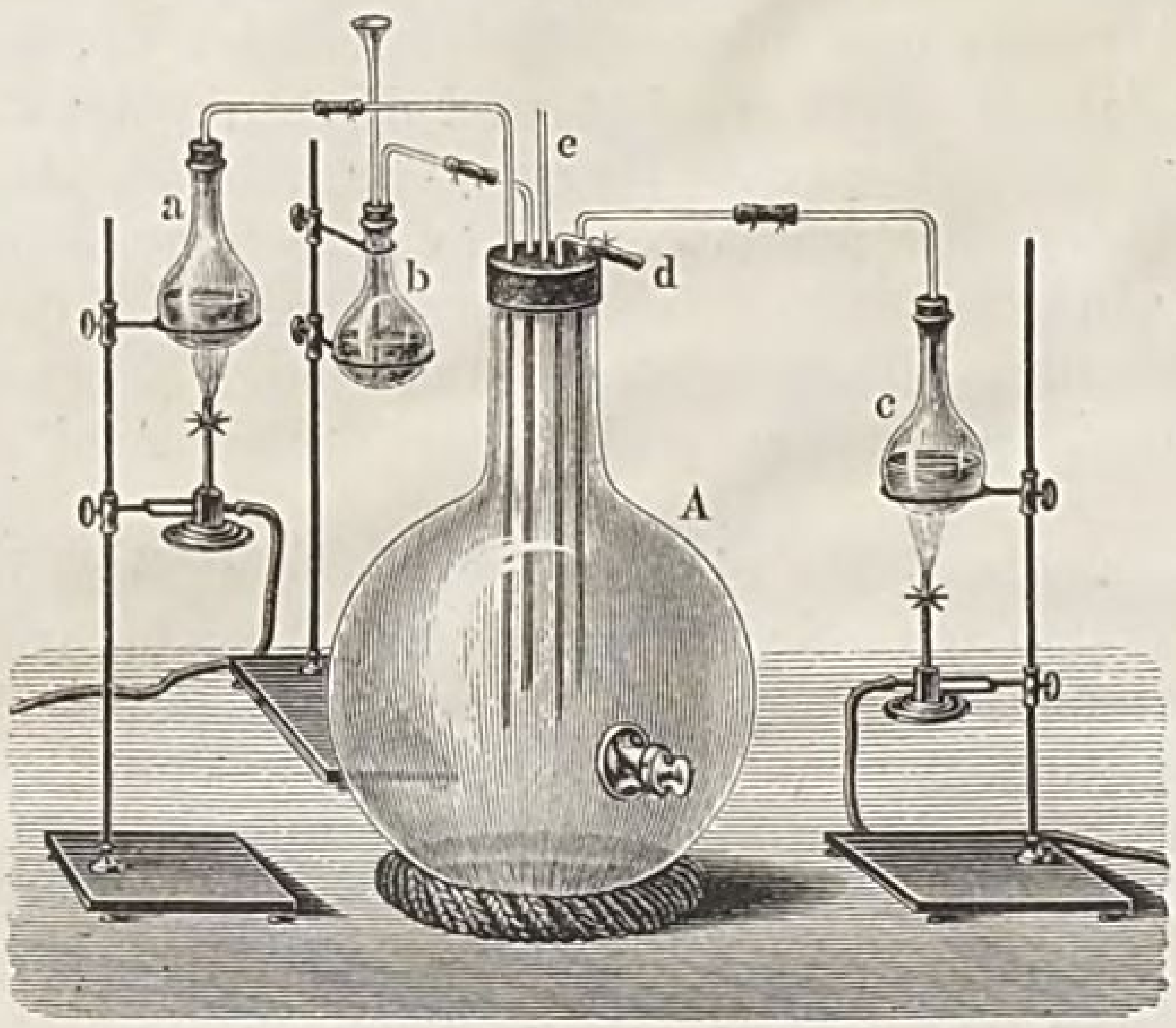
P. W. Hofmann [5]) fand, dass beim Einleiten von Schwefeldioxyd in mit Salpetersäure geschwängerte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1·7 die Salpetersäure zu Verbindungen reducirt wird, die mit der Schwefelsäure Kammerkrystalle bilden, während bei Anwendung einer Schwefelsäure von 1·5 spec. Gewicht auch Stickstoff und Stickoxydul gebildet werden. Er

[1]) Dingl. pol. J. **181**, 297; J. pr. Chem. **97**, 487. Frühere Untersuchungen Weber's über denselben Gegenstand: Dingl. polyt. J. **166**, 59; J. pr. Chem. **85**, 423; Dingl. polyt. J. **167**, 453; Pogg. Ann. **123**, 337. — [2]) Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken, Freiberg 1867; Zeitschr. Chem. 1869, 715. — [3]) Etude sur la fabrication de l'acide sulfurique considérée au point de vue théorique et technologique, Lille 1865. — [4]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1870, 706. — [5]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 5.

hat deshalb vorgeschlagen, in der ersten Kammer den Dampfstrahl in der Weise zu vermindern, dass nur Schwefelsäure von 1·7 spec. Gewicht erzeugt wird und bei der praktischen Ausführung dieses Verfahrens sehr günstige Resultate erhalten [1]).

Der Process der Schwefelsäurebildung lässt sich mittelst des in Fig. 227 abgebildeten Apparats veranschaulichen. In den kleinen Kolben *a* werden die Materialien zur Entwickelung von Schwefligsäuregas gebracht, sehr dünnes Kupferblech und englische Schwefelsäure.

Fig. 227.



In den Kolben *b* gibt man ebenfalls Kupfer und etwas Wasser, nämlich so viel, dass dadurch die untere Oeffnung der Trichterröhre, die fast auf den Boden reichen muss, abgesperrt wird. Dieser Kolben dient zur Entwickelung von Stickoxydgas, welches aus der Einwirkung des Kupfers auf Salpetersäure von 1·2 specifischem Gewicht resultirt, die man in kleinen Antheilen durch die Trichterröhre eingiesst.

Der Kolben *c* enthält Wasser, zur Bildung von Wasserdampf; man kann in denselben etwas Blech oder Draht eines Metalles legen, damit die Dampfbildung gleichförmiger erfolge.

Der geräumige Ballon *A* ist der Raum, wo man das Schwefligsäuregas, das Stickoxydgas, den Wasserdampf und die atmosphärische Luft auf einander wirken lässt; er ist mit einem Korke oder einem Stöpsel aus Speckstein verschlossen, durch welchen, auf gezeichnete Weise, fünf Glasröhren hindurchgehen. Drei dieser Glasröhren werden mittelst Röhren aus vulcanisirtem Kautschuk mit den kleinen Kolben *a*, *b* und *c* in Verbindung gesetzt. An die vierte Röhre *d* wird ein, sich trichterförmig erweiterndes Kautschukrohr befestigt, welches zur Aufnahme der Düse eines gewöhnlichen Handblasebalgs dient, wenn man Luft in den Ballon treiben will, oder es wird diese Röhre mit einem Luft enthaltenden Gasometer verbunden. Die fünfte Röhre *e* endlich, welche nur wenig in den Ballon hinabreicht, gestattet dem bei dem Processe zurückbleibenden Stickstoffgase der Luft einen Ausweg.

Wenn der Apparat auf beschriebene und abgebildete Weise zusammengestellt ist, so kann zur Schwefelsäurebildung geschritten werden. Man erhitzt zuerst den Kolben *a* mit den Materialien zu dem Schwefligsäuregase, und giesst dann, wenn die Entwickelung des Schwefligsäuregases nahe bevorsteht, Salpetersäure durch die Trichterröhre des Kolbens

[1]) Vergl. Gibbins, Peter Spence u. a. Chem. News 1870, 106, 132, 141, 164, 189, 200, 212, 224.

b auf das Kupfer, um Stickoxydgas zu entwickeln. Sobald dies Gas in den Ballon tritt, bildet es sogleich mit dem Sauerstoffe der Luft rothe Dämpfe von salpetriger Säure und Untersalpetersäure. Gelangt nun Schwefligsäuregas aus dem Kolben *c* in den Ballon, so findet keine Einwirkung statt, wenn der Ballon und die Gase trocken sind. Ist aber etwas Feuchtigkeit vorhanden oder lässt man aus dem Kolben *c* ein wenig Wasserdampf eintreten — das Wasser im Kolben wird für diesen Zweck schon vorher dem Siedpunkte nahe gebracht — so entsteht sogleich, vorausgesetzt dass die Temperatur des Ballons niedrig genug ist, die oben erwähnte krystallisirte Verbindung, die Nitrosulfosäure, und überzieht die Wand des Ballons, wie das Eis die Fensterscheiben, oder fällt in Flittern oder als Nebel nieder. Dies ist der fehlerhafte Schwefelsäurebildungsprocess; es fehlt an Wasser, um das Bestehen, also auch das Entstehen, der Bleikammerkrystalle unmöglich zu machen.

Lässt man nun, nachdem die starre Verbindung entstanden, Wasserdampf in grösserer Menge in den Ballon treten, oder giesst man etwas Wasser durch die Röhre *e* in den Ballon, so wird die Verbindung mit lebhaftem Aufbrausen, in salpetrige Säure und verdünntere noch salpetrige Säure haltige Schwefelsäure zersetzt, und diese letztere verwandelt sich, wenn Schwefligsäuregas in hinreichender Menge vorhanden und die Temperatur hoch genug ist, in reine, das ist von salpetriger Säure freie verdünntere Schwefelsäure unter Entwickelung von Stickoxydgas. — Auf diese Weise ist das Resultat des fehlerhaften Processes verbessert worden.

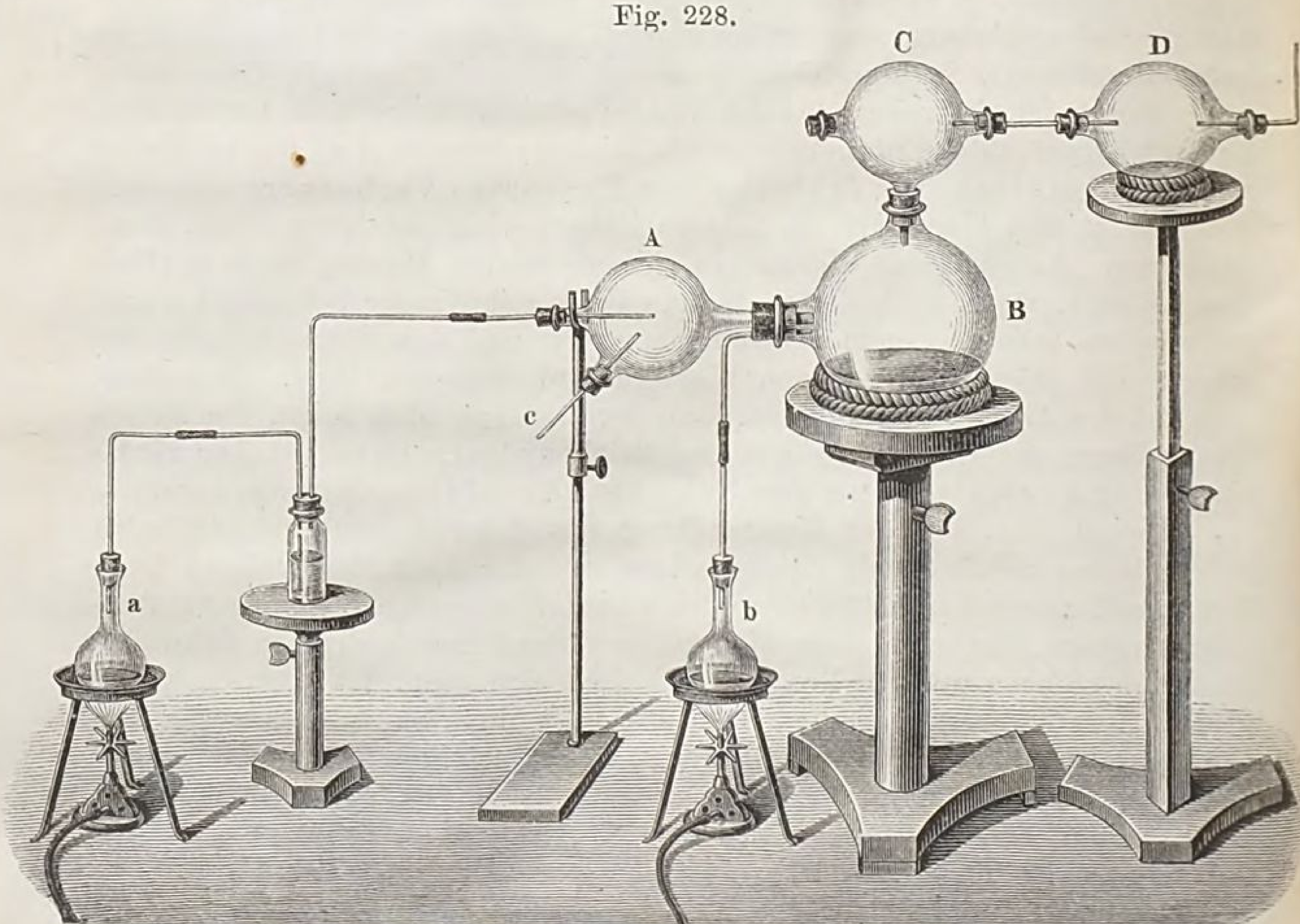
Es ist nun klar, dass die Nitrosulfosäure nicht entstehen kann, wenn sich von Anfang an Wasser in hinreichender Menge in dem Ballon befindet, wenn z. B. dessen Wände stark mit Wasser befeuchtet waren oder wenn man mit dem Schwefligsäuregase und dem Stickoxydgase sogleich eine grössere Menge von Wasserdampf eintreten lässt. Das Endresultat der Wechselwirkung ist dann verdünntere, aber reine, von salpetriger Säure freie Schwefelsäure und Stickoxydgas. Dies ist der richtige, der normale Gang des Schwefelsäurebildungprocesses.

Findet das, bei der Umwandlung des Schwefligsäureanhydrids in Schwefelsäure auftretende Stickoxydgas in der Luft des Ballons noch Sauerstoff, so entsteht natürlich sogleich wieder salpetrige Säure und Untersalpetersäure, die eine neue Menge Schwefligsäureanhydrid in Schwefelsäure überführen und der Process wiederholt sich dann. Ist aber, entweder gleich Anfangs oder nach und nach, die Luft ihres Sauerstoffs völlig beraubt worden, so kann die Bildung von salpetriger Säure nicht mehr erfolgen, der Ballon enthält dann ein Gemenge von Stickoxydgas und Stickstoffgas, eventuell auch Schwefligsäuregas, und der Schwefelsäurebildungsprocess hört auf. Bläst man dann durch die Röhre *d* mittelst eines Handblasebalgs atmosphärische Luft in den Ballon, so entstehen sofort wieder rothe Dämpfe von salpetriger Säure, und wenn zugleich Schwefligsäuregas und Wasserdampf eingeleitet werden, so beginnt der Process von Neuem in normaler Weise, das heisst, ohne dass rothe Dämpfe sichtbar werden, weil dann die Bildung der salpetrigen Säure mit ihrer Zersetzung zusammenfällt.

Man erkennt leicht, dass der Gehalt der Luft an Stickstoffgas unvermeidlich einen Verlust an Stickoxydgas nach sich zieht. Da das Stickoxydgas, welches bei der Schwefelsäurebildung frei wird, sich der ent-

sauerstofften Luft, dem Stickstoffgase, beimengt, so wird die aus ihm, beim Einblasen von neuer Luft in den Ballon entstehende salpetrige Säure mit dem aus *e* entweichenden Stickstoffgase wenigstens theilweis mit entweichen. Von Zeit zu Zeit muss man daher eine neue Menge von Stickoxydgas in dem Kolben *b* entwickeln. Auf welche Weise sich dieser Verlust in der Praxis vermeiden oder doch vermindern lässt, wird weiter unten gezeigt werden. Bestände die Luft nur aus Sauerstoffgas, so würde man im Stande sein, mit der kleinsten Menge Stickoxydgas jede beliebig grosse Menge von Schwefligsäureanhydrid in Schwefelsäure umzuwandeln, und in dem Ballon lässt sich dies zeigen, wenn man die Röhre *a* mit einem Gasometer, der Sauerstoff enthält, in Verbindung setzt und wenn man dann Anfangs den Ballon mit Sauerstoffgas füllt. In diesem Falle springt das höchst Interessante des Processes am besten in die Augen. Schwefligsäuregas, Sauerstoffgas und Wasserdampf wirken nicht auf einander, kommt aber zu dem Gemenge auch nur eine einzige Blase Stickoxyd, so wird das Schwefligsäuregas sofort und vollständig in Schwefelsäure umgewandelt und das Stickoxyd findet sich unverändert wieder.

Fig. 228.



Wäre es unbekannt, auf welche Weise das Stickoxydgas hierbei wirkt, wüsste man nicht, dass es mit Sauerstoff salpetrige Säure bildet, so würde man sich veranlasst fühlen, anzunehmen, es wirke als Contactsubstanz, durch katalytische Kraft, denn es erscheint, wie schon oben angedeutet, gleichsam nur als ein Vermittler, durch welchen der Sauerstoff der Luft an die schweflige Säure gelangt.

Anstatt in den Ballon auf angegebene Weise Stickoxydgas treten zu lassen, kann man in denselben etwas höchst concentrirte Salpetersäure bringen und durch Umschwenken auf der Wand ausbreiten. Begreiflich fällt dann der Kolben *b* weg. In diesem Falle entwickelt sich beim Einleiten des Schwefligsäuregases in den Ballon salpetrige Säure und Untersalpetersäure aus der Salpetersäure, und der Process verläuft dann weiter wie erläutert. Es ist hier die Anwendung von Stickoxydgas empfohlen worden, weil eben dies Gas es ist, das gleichsam den Sauerstoff der Luft auf die schweflige Säure überträgt, weil Salpetersäure, salpetrige Säure und Untersalpetersäure nur indirect wirken, nämlich indem aus ihnen Stickoxydgas entsteht, denn die Menge von Schwefelsäure, welche bei der directen Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefligsäureanhydrid gebildet wird, kommt nicht in Anschlag, ist relativ unbedeutend.

Bei der von Gorup-Besanez empfohlenen Modification des Versuchsapparats (Fig. 228) kommt in den Ballon *B* etwas rauchende Salpetersäure; aus *a* wird Schwefligsäuregas, das zunächst ein wenig Wasser enthaltendes Waschfläschchen zu passiren hat, aus *b* Wasserdampf entwickelt, durch *c* von Zeit zu Zeit Luft, mittelst eines Blasebalges, zugeführt. In den Ballons *C* und *D*, die die weiteren Bleikammern repräsentiren, setzt sich der in *B* eingeleitete Process fort.

Es ist vorher schon gesagt worden, dass die Schwefelsäure zuerst durch Verbrennen eines Gemisches von Schwefel und Salpeter dargestellt wurde. Es bildet sich dabei Schwefligsäureanhydrid und Stickoxyd und im Rückstand bleibt schwefelsaures Kalium. Das Stickoxyd gibt mit dem Sauerstoff der Luft salpetrige Säure, welche eine neue Menge Schwefligsäureanhydrid oxydirt und so fort, so lange der Sauerstoff der vorhandenen Luft ausreicht. Zur Demonstration verbrennt man ein stark erhitztes Gemenge aus 8 Thln. gepulvertem Schwefel und 1 Thl. gepulvertem Salpeter, das sich in einem eisernen Löffel befindet, in einer geräumigen Flasche, Fig. 229, in welche man ein wenig Wasser gegeben und über die Wand ausgebreitet hat.

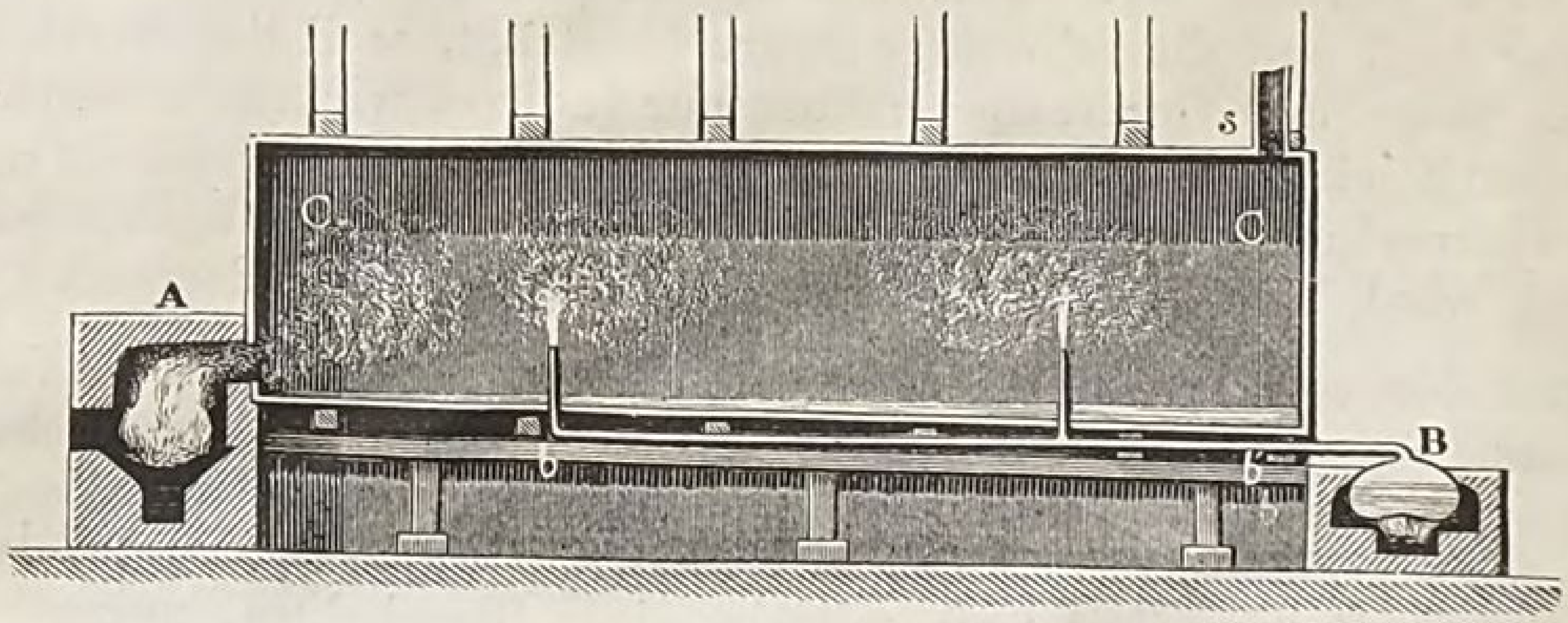
Fig. 229.



Als man später in Bleikammern periodisch ein Gemenge von Schwefel und (8 bis 12 Proc.) Salpeter verbrannte, liess man nach beendeter Verbrennung aus einem Dampfkessel Wasserdampf in die Kammern treten, um die oft beschriebene Wechselwirkung zwischen Schwefligsäureanhydrid, Stickoxyd und Luft einzuleiten. Wenn die Verdichtung der entstandenen Schwefelsäure erfolgt war, wurde die Luft der Kammern, durch Oeffnen von Thüren und Klappen, vollständig erneuert und der Process von Neuem begonnen. Die heftige Reaction bei dem Verbrennen des Gemisches aus Schwefel und Salpeter und die schnelle Verdichtung der Gase, in Folge der Bildung der Schwefelsäure, machten besondere Klappen und Ventile (Wasserventile) nothwendig, damit die Kammern nicht bei der ersteren zersprengt, bei der letzteren durch den Luftdruck zusammengedrückt wurden.

Der Process der periodischen Bildung der Schwefelsäure in den Kammern wurde, wie schon vorhin angegeben, bald durch einen continuirlichen, einen ununterbrochenen Process verdrängt. Man verbrannte nämlich das erwähnte Gemenge aus Schwefel und Salpeter nicht mehr in den Kammern selbst, sondern ausserhalb derselben in einem kleinen gewölbten Ofen, dem Brenner *A*, Fig. 230, und leitete von diesem ab die

Fig. 230.



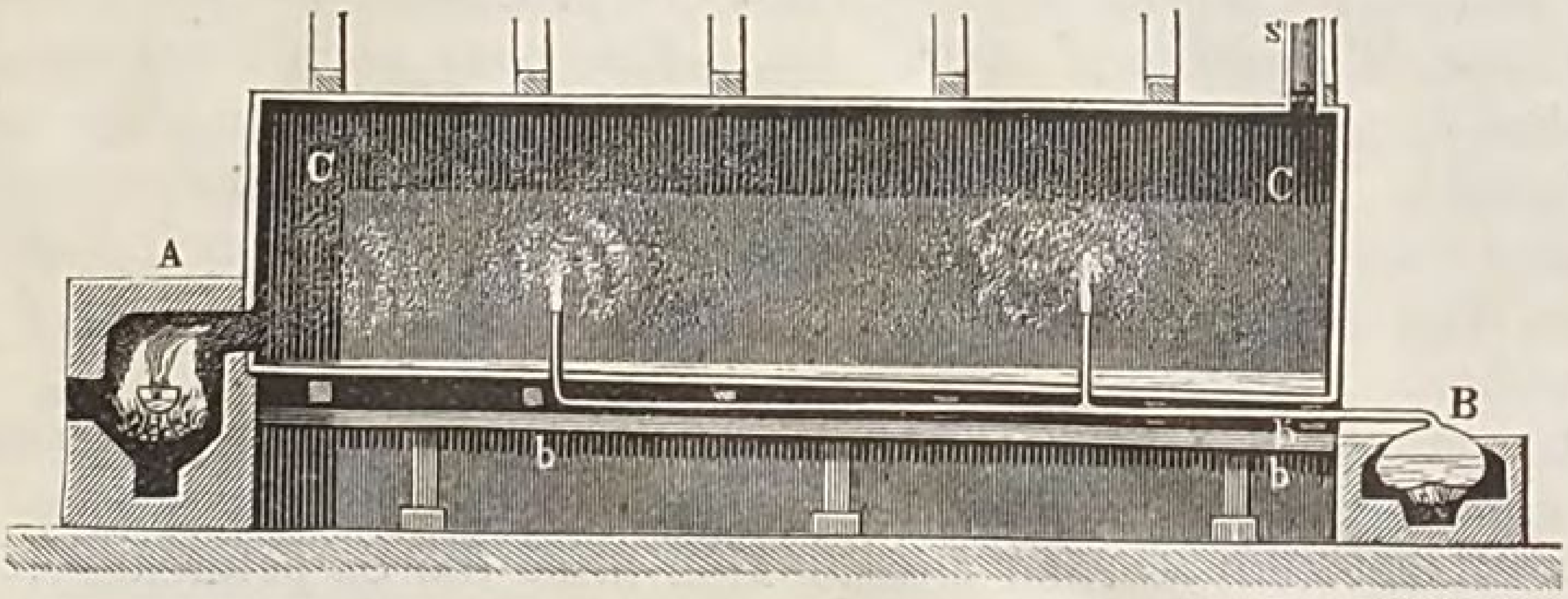
Gase, nämlich das gebildete Schwefligsäuregas und Stickoxydgas und die überschüssig eingetretene atmosphärische Luft, durch ein weites Rohr in die Kammer *C C*, während man am entgegengesetzten Ende der Kammer, bei *s*, die entsauerstoffte Luft, gemengt mit dem Antheile Stickoxydgas, welcher unvermeidlich verloren gegeben werden musste, durch ein Abzugsrohr, also durch eine Art von Schornstein, ausströmen liess. Der Dampfkessel *B* brachte den erforderlichen Wasserdampf durch die Röhre *b b'* in die Kammer.

Später verbrannte man den Schwefel allein auf dem Herde oder in dem Kessel des kleinen Ofens, und zu der, dadurch in die Kammer gelangenden schwefligen Säure liess man salpetrige Dämpfe und Stickoxydgas treten, welche durch Erhitzen von Zucker (Zuckersyrup), oder Stärkemehl, mit Salpetersäure, in Retorten erzeugt wurden. Das Nebenproduct der Einwirkung der Salpetersäure auf die genannten Körper, die Oxalsäure, sollte zum Theil die Kosten der Salpetersäure decken. Da aber zu jener Zeit die Salpetersäure nicht so wohlfeil dargestellt werden konnte als jetzt, und da die Oxalsäure wegen des geringen Verbrauchs doch nur wenig Werth hatte, so kehrte man für die Beschaffung des Stickoxyds zum Salpeter zurück. Man mengte denselben indess nicht mehr dem Schwefel bei, weil man bemerkt hatte, dass beim Abbrennen des Gemenges, nur ein Theil der Salpetersäure wirksames Stickoxydgas gibt, ein anderer Theil aber des ganzen Sauerstoffgehalts beraubt wird, also unwirksames Stickstoffgas liefert, sondern man stellte ein Gefäss mit Salpeter und Schwefelsäure, auf einem Dreifusse, mitten in den Raum, in welchem der Schwefel behufs der Bildung von schwefliger Säure verbrannt wurde, wie es Fig. 231 zeigt.

Diese Art und Weise, die Kammern mit Stickoxyd zu versehen, nämlich die Hitze des Verbrennungsofens auf ein Gemenge von Salpeter und Schwefelsäure wirken zu lassen, um daraus Salpetersäure zu entwickeln, ist noch jetzt in vielen Fabriken gebräuchlich. Die Salpetersäure oxydirt, wie oben erläutert ist, zunächst einen Theil der schwefligen Säure

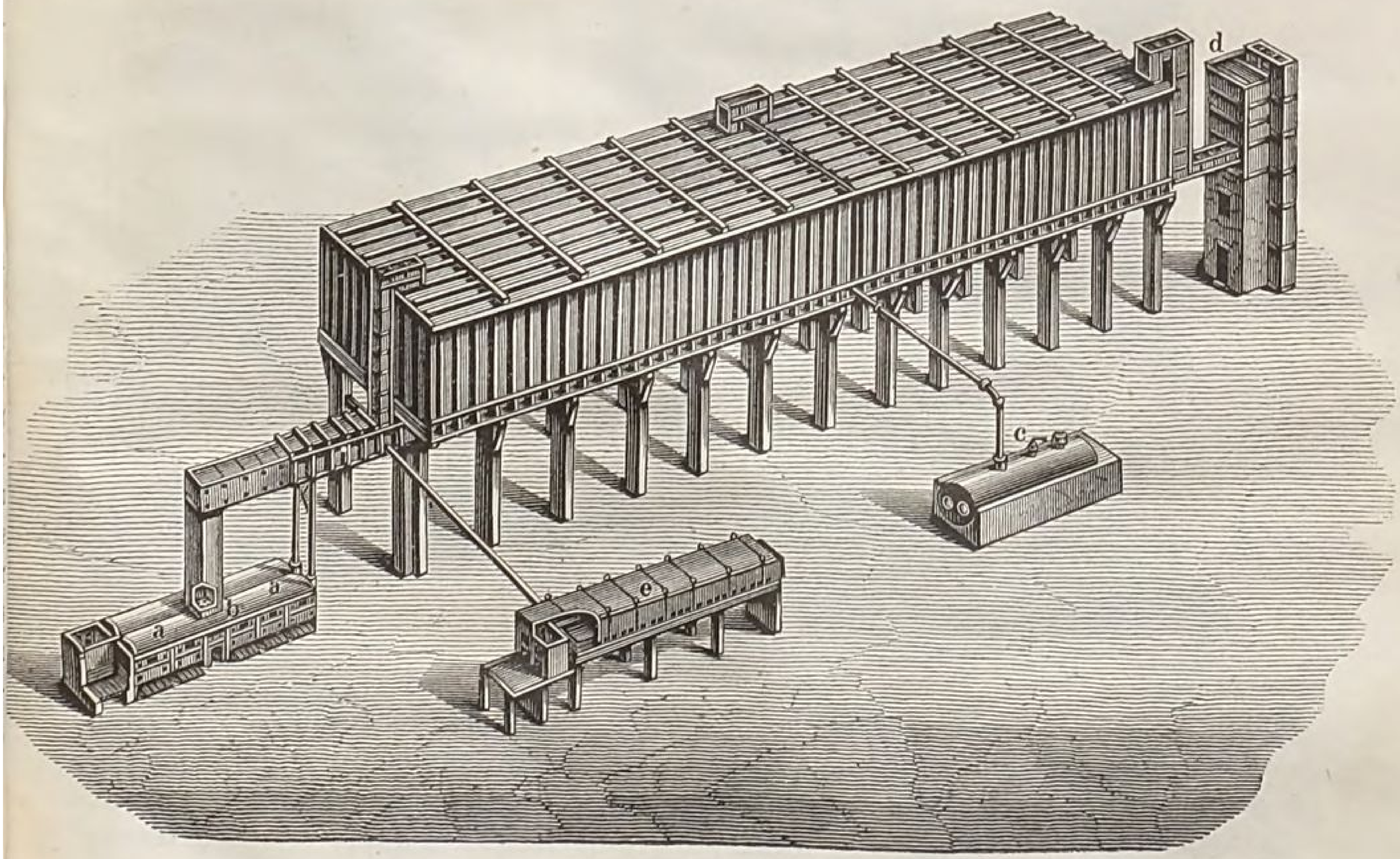
zu Schwefelsäure, indem sie einen Theil ihres Sauerstoffs abgibt; die so entstehende salpetrige Säure und Untersalpetersäure werden dann durch Wasserdampf in Salpetersäure und salpetrige Säure verwandelt u. s. w.

Fig. 231.



Dem Schwefligsäuregase schon in dem Verbrennungsofen, oder dicht hinter demselben, also ehe es in die Kammern gelangt, Salpetersäuredampf zuzuführen, kann aber keineswegs für rationell gehalten werden, so einfach und bequem es auch ist. Es entsteht dann schon Schwefelsäure in

Fig. 232.

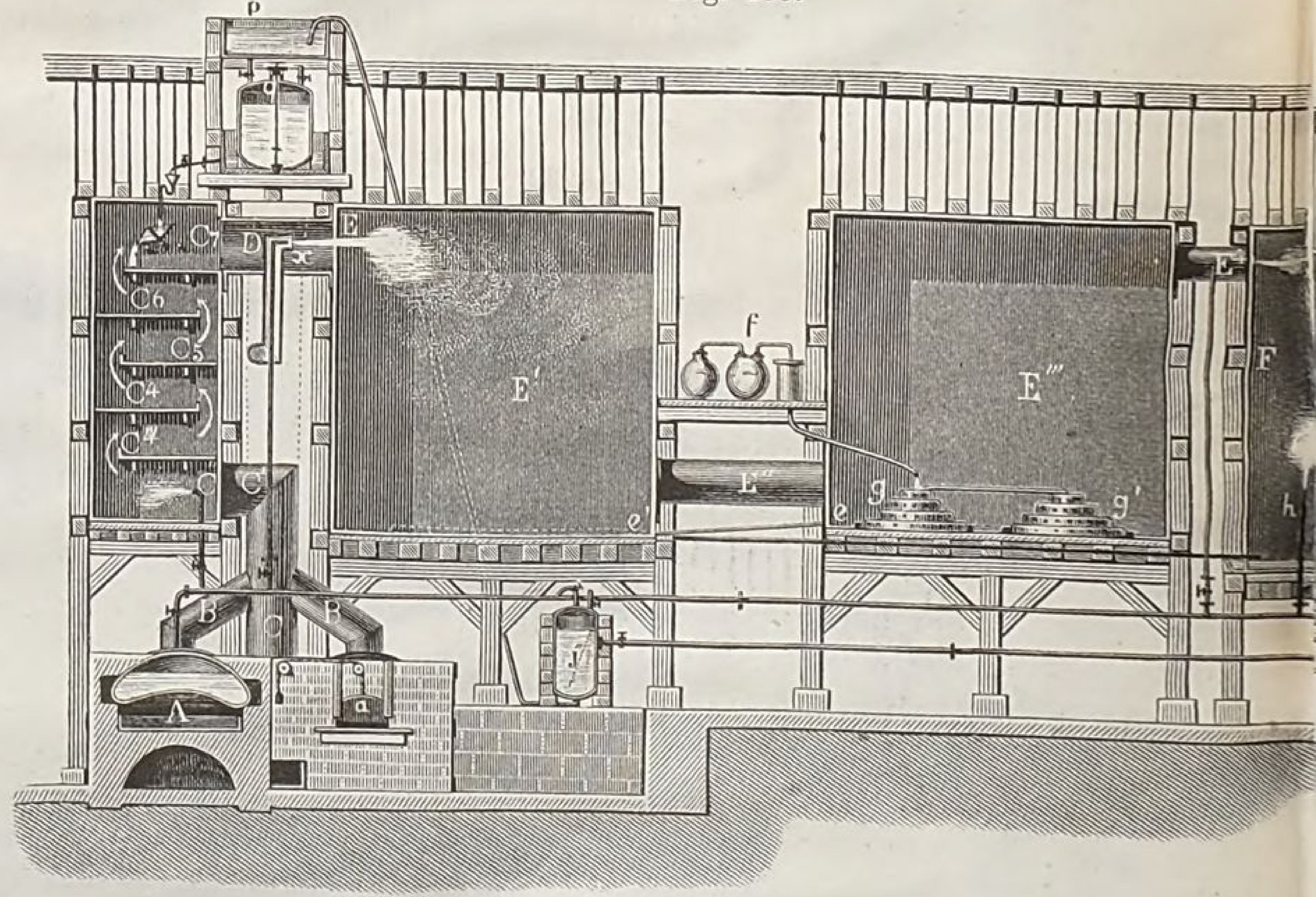


dem Canale, welcher die Gase den Kammern zuleitet, und zwar sehr unreine Säure. Ebenso wenig ist es empfehlenswerth, nur eine Kammer zu haben. Man lässt am richtigsten, das Schwefligsäuregas erst für sich in eine kleine Kammer treten, in welcher sich die aus dem Verbrennungsofen mechanisch fortgerissenen und die flüchtigen, leicht verdichtbaren Substanzen, von denen unten die Rede sein wird, ablagern und in welcher

auch Abkühlung der sehr heissen Gase stattfindet. Aus dieser Vorkammer führt man dann das Gas in eine zweite ebenfalls kleine Kammer, in welcher Salpetersäure fliesst und das hier entstehende Gemenge von Schwefligsäuregas, salpetriger Säure und Stickoxyd leitet man in eine grosse Kammer, worin nun die oft besprochene Wechselwirkung bei Zutritt von Wasserdampf stattfindet. Ein paar noch folgende kleinere Kammern dienen zur Vervollständigung des Processes und zur möglichst vollständigen Verdichtung der Säuredämpfe. Die Kammern stehen abwechselnd oben und unten durch weite Röhren mit einander in Verbindung, um den Weg der Gase zu verlängern und eine innige Mischung derselben zu erreichen.

Man erkennt, dass bei diesem Fabrikations-Verfahren Salpetersäure aus Salpeter (Chilisalpeter) und Schwefelsäure durch eine besondere Destillation dargestellt werden muss. Man lässt die Salpetersäure, um ihr

Fig. 233.

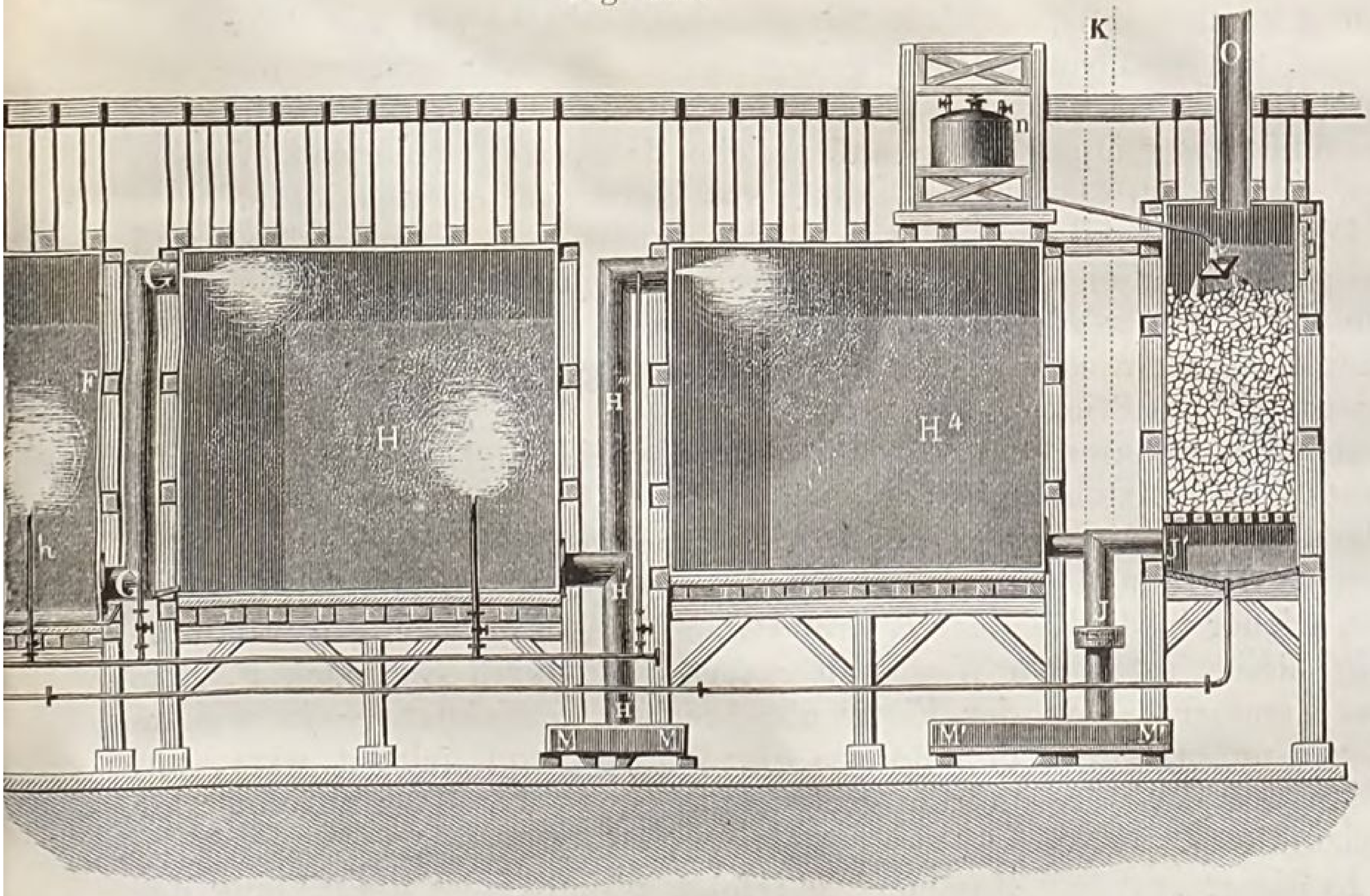


eine grosse Oberfläche zu geben, in der Salpetersäurekammer entweder über Terrassen von Steinzeug fliessen oder terrassenförmig über einander gestellte, flache Schalen von Porzellan oder Steinzeug durchlaufen. In gut eingerichteten Fabriken ist die Vorkehrung getroffen, der aus den Kammern entweichenden Luft die salpetrigen Gase zu entziehen, um sie für den Process wieder zu verwenden, und so den Bedarf an Salpetersäure zu vermindern.

Fig. 232 (a. v. S.) zeigt zunächst eine Bleikammer neuerer Construction. Die Kammern bestehen aus Bleiplatten, von ungefähr 30 bis 35 Kg Gewicht per Quadratmeter und 3 Millimeter Dicke, die vermittelst des Knallgasgebläses mit Blei (vergleiche Seite 135) aneinander gelöthet

sind. Sie sind von einem Holzgerüst umgeben, welches vermittelst Bleistreifen mit der Kammer verbunden ist und ruhen gewöhnlich auf einem hölzernen oder eisernen Gerüst. Mitunter bestehen der Boden und die Seitenwände nicht aus einem einzigen Stück, sondern der Boden hat einen aufwärts gebogenen Rand und die Seitenwände hängen frei in dem Boden, etwa wie eine Glasglocke über einem Teller. Der Abschluss der Kammer wird dann durch die Schwefelsäure bewirkt, welche den Boden bedeckt. Der unter den Kammern befindliche Raum wird zur Aufstellung von Schwefelöfen und Abdampfpfannen benutzt. Die Grösse der Kammern ist verschieden; häufig sind sie 30 m lang, 6 bis 10 m breit und gegen 5 m hoch, so dass sie also einen Rauminhalt von 900 bis 1500 cbm haben. Das zu den Platten verwandte Blei darf nicht chemisch rein sein, sondern enthält zweckmässig geringe Mengen von Antimon und Kupfer, da es dann am widerstandsfähigsten gegen die Schwefelsäure ist.

Fig. 234.



Die Einrichtung einer Schwefelsäurefabrik zeigt Fig. 233 und 234 [1]) in schematischer Uebersicht.

A ist der Ofen, in welchem der Schwefel verbrannt wird; der Boden desselben ist von Gusseisen oder Eisenblech, dessen Ränder umgebogen und vernietet sind. Durch die Flamme des brennenden Schwefels wird ein kleiner, darüber liegender Dampfkessel geheizt, doch ist zur Aushülfe noch ein anderer Dampfkessel mit besonderer Feuerung vorhanden. Ein zweiter Schwefelofen, neben dem ersten, ist im Aufriss zu sehen, mit

[1]) Payen, Gewerbechemie, bearbeitet von Fehling. Diese Figur kann keinen Anspruch darauf machen, dass sie die jetzt in der Praxis bestehenden Einrichtungen genau im Detail wiedergibt, ich halte sie aber für eine schematische Uebersicht trotzdem sehr geeignet.

der Schieberthür a, durch welche der Zutritt der Luft regulirt, neuer Schwefel eingetragen und von Zeit zu Zeit der Rückstand herausgezogen wird.

Aus beiden Oefen führt ein weites Rohr B die Gase — Schwefligsäureanhydrid und des Sauerstoffs theilweise beraubte Luft — in das Rohr CC'', dessen Querschnitt gleich ist der Summe der Querschnitte der beiden Röhren BB. Durch C' treten sie in die kleine Kammer C'' C^7, von deren Einrichtung und Zweck später die Rede sein wird; aus dieser gelangen sie durch das Rohr DE in die Kammer E', hierauf durch E'' in die Kammer E''' u. s. f. Der Zug wird theils dadurch hervorgebracht, dass man dem Rohre C eine Höhe von 20 bis 30 Fuss gibt, theils dadurch, dass in der Richtung des Gasstromes Wasserdampf von einigen Atmosphären Spannung in die Kammern geleitet wird, so bei C'', bei E, bei E^4, G' u. s. w.

In der Kammer E''' fliesst fortwährend, oder innerhalb gewisser Zeiträume, Salpetersäure aus dem Gefässe f über die Terrassen von Steinzeug gg', und kommt auf diese Weise mit grosser Oberfläche mit dem Schwefligsäuregase in Berührung. Wie gesagt gibt die Salpetersäure hier zunächst direct Sauerstoff an die schweflige Säure ab und es treten salpetrige Säure und Untersalpetersäure auf, welche dann, weil genügend Wasserdampf vorhanden, die fernere Bildung von Schwefelsäure vermitteln.

Die in E''' gebildete Schwefelsäure enthält noch Salpetersäure und niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffs; sie fliesst durch die Bleiröhre ee' in die Kammer E' zurück, wo diese Säuren des Stickstoffs durch das in dieser Kammer sehr überwiegende Schwefligsäuregas, mit Hülfe von Wasserdampf zu Stickoxyd desoxydirt werden, d. h., wo durch Wechselwirkung dieser Säuren, des Schwefligsäureanhydrids und des Wasserdampfs, Schwefelsäure entsteht unter Entwickelung von Stickoxydgas. Das Stickoxydgas so wie die daraus, durch Aufnahme von Sauerstoff entstandene salpetrige Säure und Untersalpetersäure gelangen dann, mit den übrigen Gasen, wieder in die Kammer E''', und was in dieser gasförmig oder dampfförmig bleibt, setzt den Weg weiter fort, tritt durch E^4, nach F, „die grosse Kammer“ — in der Figur abgebrochen gezeichnet — in welche auch von unten, durch drei Röhren hh, Wasserdampf geleitet wird, um die Mengung der Gase und die geeignete Wirkung derselben auf einander herbeizuführen.

In dieser „grossen Kammer“ F erfolgt vorzugsweise die Bildung der Schwefelsäure auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, durch Vermittlung des Stickoxyds. Was in derselben nicht verdichtet wird, gelangt durch GG' oben in die folgende kleinere Kammer H, worin sich der Process fortsetzt. Die auch hier unverdichtet gebliebenen Gase treten durch das Rohr $H'H''$ in das geschlossene Reservoir MM, in welchem sie durch verschiedene Abtheilungen circuliren und treten dann am Ende desselben durch H' in den oberen Theil der letzten Kammer H^4, aus welcher die noch unverdichteten Gase nochmals durch ein, dem ersten gleiches Reservoir $M'M'$ geleitet werden. In den neueren Anlagen begnügt man sich meistens mit dem letzteren Reservoir, lässt man das Reservoir MM fehlen, wo dann begreiflich die Gase aus H unmittelbar nach H'' gelangen. Von dem Reservoir $M'M'$, dessen Zweck unten deutlich werden wird, gehen nun schliesslich die Gase durch J nach J', einen Cylinder oder vierseitigen Schacht, welcher mit Coaks in Stücken gefüllt ist, die aus dem Gefässe

n mit Schwefelsäure von nicht unter 60° Baumé benetzt werden (Gay-Lussac-Thurm). Damit das Benetzen möglichst gleichförmig erfolge, befindet sich über den Coaks ein, in zwei Abtheilungen getheilter Schaukeltrog (Wippe). Ist die eine Abtheilung durch die einfliessende Schwefelsäure gefüllt, so kippt der Trog, in Folge des veränderten Schwerpunktes um, stösst auf ein festes Querstück und giesst die Säure aus. Die Säure fliesst dann während dieser Stellung aus n in die andere Abtheilung, und ist diese gefüllt, so kippt der Trog nach der anderen Seite um und die Säure ergiesst sich hier über die Coaks. So wiederholt sich das Spiel in regelmässigen Zwischenräumen.

Indem die Gase über die mit Schwefelsäure benetzten Coaks gehen, wird von dieser Säure die salpetrige Säure vollständig absorbirt und nur eine fast entsauerstoffte Luft zieht durch das Rohr O ins Freie ab. Man erkennt, dass es für die möglichst vollständige Wiedergewinnung des Stickstoffs der Salpetersäure als salpetrige Säure unerlässlich ist, den Process so zu leiten, dass das Stickoxydgas in der letzten Kammer immer noch so viel Sauerstoff findet, als nöthig ist, um salpetrige Säure zu bilden. Würde die Luft völlig entsauerstofft, so würde ein Gemenge von Stickstoffgas (aus der Luft) und Stickoxydgas in den Coaksraum gelangen und, da die Schwefelsäure kein Stickoxyd absorbirt, unverändert durch denselben hindurchgehen. Man müsste dann mit den in J' eintretenden Gasen zugleich etwas Luft eintreten lassen (durch einen kleinen Ventilator), um noch hier die Bildung von salpetriger Säure herbeizuführen, oder man müsste der über die Coaks fliessenden Schwefelsäure etwas Salpetersäure zusetzen, da salpetersäurehaltige Schwefelsäure das Stickoxyd absorbirt.

Da nur Schwefelsäure, deren Concentration nicht geringer als 60° B. ist, die salpetrige Säure aufnimmt, so ist es erforderlich, die Gase möglichst trocken in den Coakscylinder gelangen zu lassen, sie würden sonst die Schwefelsäure verdünnen und dadurch unwirksam machen. Das Reservoir $M'M'$ soll vorzüglich zur Verdichtung der Feuchtigkeit der Gase dienen; man kühlt es deshalb zweckmässig durch auffliessendes kaltes Wasser ab.

Die mit der salpetrigen Säure beladene Schwefelsäure fliesst aus J' unten ab, sammelt sich in dem Reservoir J'' (einem sogenannten Montejus) und wird von hier durch Dampfdruck — indem man aus dem Dampfkessel Dampf (Hochdruckdampf) in das Reservoir treten lässt — in den Behälter p hinaufgetrieben. Dieser steht mit dem Gefässe q in Verbindung, aus welchem man dann die Säure durch einen Hahn in den, in der früher erwähnten kleinen Kammer befindlichen Schaukeltrog fliessen lässt, um sie über die horizontalen Scheidewände von Blei C^7 C^6 u. s. f. zu verbreiten, statt deren auch eine hohe Terrasse von Steinzeug, wie in E''', vorhanden sein kann. Während dieses Wegs bewirken das durch C' eintretende Schwefligsäuregas und der bei C'' einströmende Wasserdampf, unterstützt von der hohen Temperatur, die Zersetzung der salpetrigen Säure und es entsteht unter Entwickelung von Stickoxyd Schwefelsäure, welche durch ein Bleirohr in die Kammer E' fliesst, aus der sie dann, zugleich mit der hier entstandenen Säure, schliesslich in die grosse Kammer F gelangt, die auch die Säure aus allen anderen Kammern aufnimmt und aus der allein man die Säure von Zeit zu Zeit ablässt.

Ist die Vorrichtung zum Zurückhalten der salpetrigen Säure nicht vorhanden, so treten die aus der letzten Kammer H^4 abziehenden Gase, nachdem sie das Reservoir M' passirt sind, direct in das Abzugsrohr JK, dessen oberer Theil in der Abbildung durch punktirte Linien angedeutet ist. Die kastenförmige Erweiterung bei J dient zum Reguliren des Zuges. Dieselbe ist nämlich durch eine horizontale Zwischenwand, worin sich 50 bis 100 Löcher befinden, in zwei Theile getheilt und diese Löcher haben zusammen denselben Querschnitt, welchen das Bleirohr J da hat, wo es nicht erweitert ist. Wenn daher alle Löcher offen sind, so ist der Zug so, als wenn das Rohr ohne Erweiterung und Zwischenwand sich verlängerte, wird aber ein Theil dieser Löcher, durch aufgesetzte Bleistücke oder Näpfchen von Blei bedeckt, so wird dadurch der Zug entsprechend verlangsamt. Durch eine Thür lässt sich diese Regulirung leicht bewerkstelligen.

Zugleich mit der Condensations-Vorrichtung fällt natürlich auch der Theil des Kammersystems weg, in welchem die salpetrige Säure haltige Schwefelsäure der salpetrigen Säure beraubt wird, also die erste kleine Kammer in der Abbildung. Die aus den Schwefelöfen in C tretenden Gase werden dann, wie es die punktirten Linien zeigen, direct durch E in die Kammer E' geleitet.

Wenn auch in allen Schwefelsäure-Fabriken jetzt wesentlich nach demselben Principe gearbeitet wird, hinsichtlich der speciellen Einrichtung der Fabriken finden bedeutende Verschiedenheiten statt. Die Construction des Schwefelofens ist nicht immer dieselbe, das System der Bleikammern ist nach Zahl und Grösse der Kammern verschieden, die Salpetersäure wird auf verschiedene Weise angewandt und zugeführt, die Vorrichtung zum Zurückhalten der salpetrigen Säure, wenn solche vorhanden, ist nicht die oben beschriebene. In den meisten Fabriken wird der Schwefel auf einem erhitzten Herde (oft einer eisernen Platte) verbrannt, der von einem flachen Gewölbe überspannt ist, in manchen Fabriken in erhitzten gusseisernen Halbcylindern. Bei jeder Einrichtung des Schwefelofens hat man dahin zu wirken, dass nicht zu viel Luft mit dem Schwefligsäuregase in die Kammern gelangt und dass der Ofen den Kammern nicht zu nahe liegt, das Schwefligsäuregas nicht zu heiss in die Kammern kommt.

Fig. 235 zeigt die Einrichtung einer neueren englischen Schwefelsäurefabrik [1]). Das Schwefligsäureanhydrid tritt durch das Rohr x in den 14 m hohen Thurm (Gloverthurm) G, der von d bis e mit Stücken von Feuerstein gefüllt ist und trifft hier mit einem aus der Cisterne b herabrieselnden Strom verdünnter Schwefelsäure zusammen, wodurch das heisse, trockene Gas von einer Temperatur von 340° auf eine solche von 74° abgekühlt wird. Aus einer zweiten Cisterne läuft gleichzeitig die salpetrige Säure enthaltende aus dem Gay-Lussac-Thurm stammende Säure (Nitrose) durch den Thurm, aus welcher bei Berührung mit der verdünnteren Säure salpetrige Säure frei wird, die dann mit den anderen Gasen in die erste Kammer gelangt. Die Salpetersäure wird hier nicht in flüssigem Zustand mit dem Schwefligsäuregas zusammengebracht, sondern diese tritt dampf-

[1]) Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie von Roscoe u. Schorlemmer, 1, 269.

förmig zu demselben. Zu diesem Zwecke befinden sich über den Schwefelöfen auf einer Brücke von Ziegelsteinen drei Pfannen, von denen jede 13·5 Kg Chilisalpeter und 15 Kg Schwefelsäure vom specifischen Gewicht

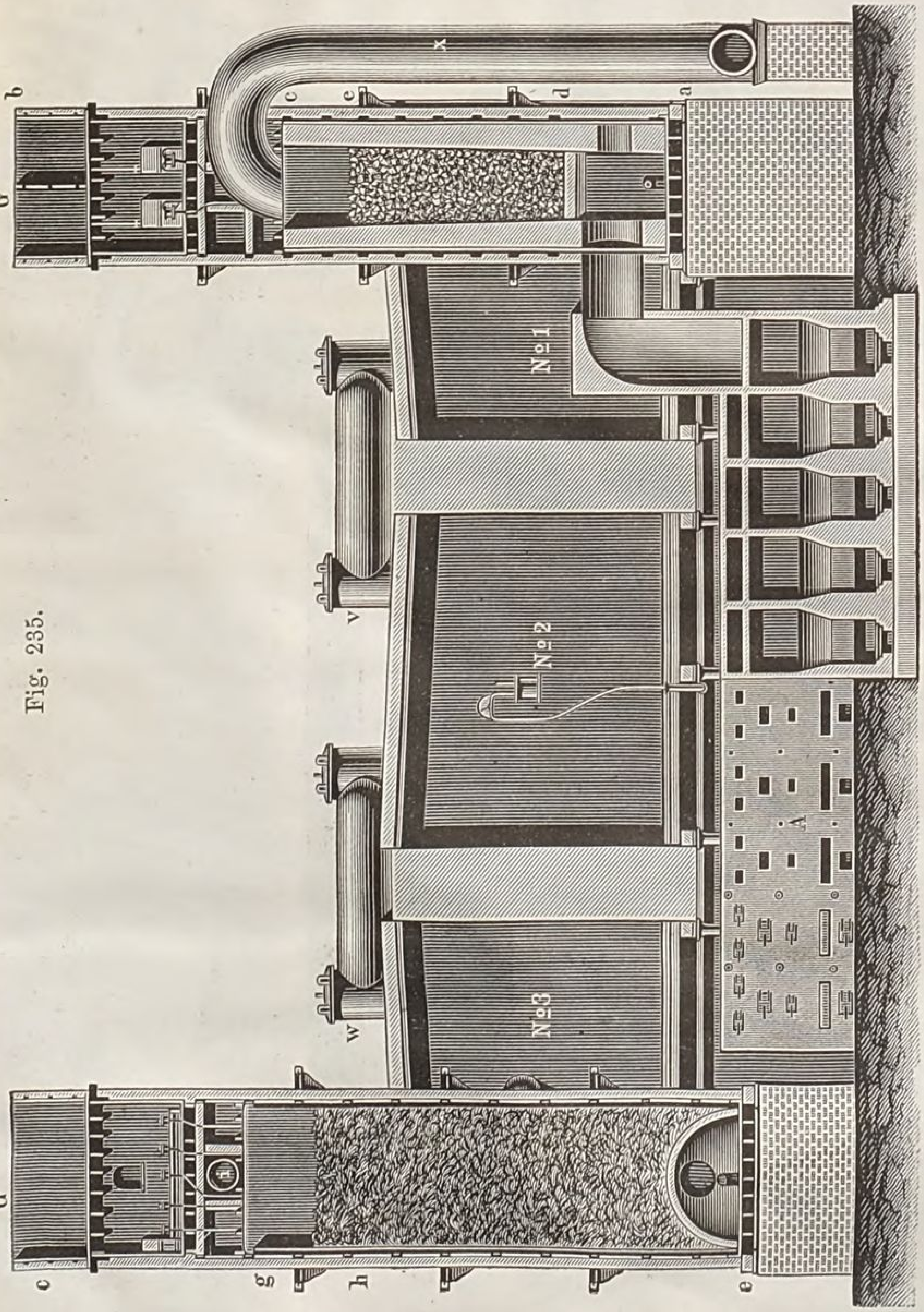


Fig. 235.

1·75 enthält, aus welchen sich durch die Hitze der Schwefelöfen Dämpfe von Salpetersäure entwickeln. Beim Zusammentreffen des Schwefligsäureanhydrids mit den Salpetersäuredämpfen bilden sich niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs und das gesammte Gasgemisch tritt am hinteren

Ende der ersten Kammer ein, in welche zugleich durch die Röhren *ss* Dampf eingeblasen wird. Von der ersten Kammer gehen die Gase in die

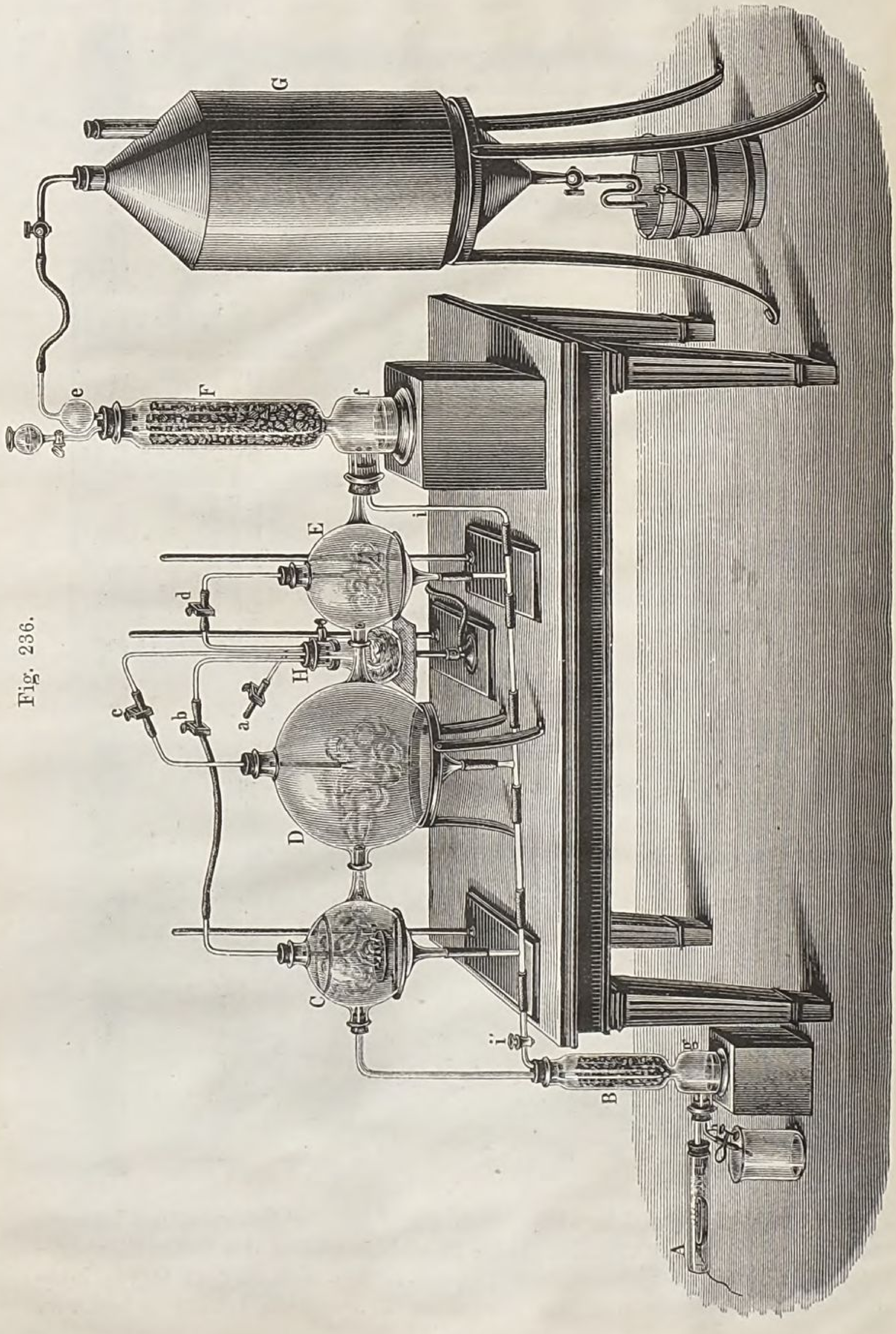


Fig. 236.

zweite bei *v* und von dort in die dritte bei *w*. Hier muss, falls der Process richtig verläuft, alles vorhandene Schwefligsäuregas in Schwefelsäure verwandelt sein. Die unverbrauchten salpetrigen Dämpfe werden, wie vorher, in einem Gay-Lussac-Thurm von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen. Die aus dem Gloverthurm ablaufende durch die heissen Gase concentrirte Säure ist hierzu sehr geeignet.

Um die fabrikmässige Darstellung der Schwefelsäure in Vorlesungen zu veranschaulichen, hat K. Heumann einen zweckmässigen Apparat construirt, der in Fig. 236 abgebildet ist. In die etwa 3 cm weite Glasröhre *A* wird ein brennenden Schwefel enthaltendes Porzellanschiffchen (wie solche bei Elementaranalysen benutzt werden) eingeschoben, nachdem der Aspirator *G* in Thätigkeit gesetzt ist. Luft und Schwefligsäureanhydrid passiren den mit Coaksstücken locker gefüllten Glasthurm *B* und gelangen in die Kugel *C*, in welcher sich eine mit rother rauchender Salpetersäure beschickte, flache Glas- oder Porzellanschale befindet. Dieselbe ruht auf einem aus Glasstäben gebogenen Dreiecke. Um letzteres sowie die Schale in die Kugel zu bringen, ist deren oberer Theil abgesprengt, und kann wie eine Kappe abgenommen und luftdicht wieder aufgesetzt werden. Zu diesem Zwecke sind die Ränder eben geschliffen und mit etwas Talg eingefettet.

Im Kolben *H* wird Wasser zum Sieden erhitzt, dessen Dämpfe durch die oberen Tubulaturen in die drei Glaskugeln *C*, *D* und *E* eintreten. Anfangs lässt man nur ganz wenig Wasserdampf in die Kugel *D* und *E* hinein; sobald sich die Kugeln mit gelblichen Dämpfen erfüllt haben, ist die Zuleitung des Wasserdampfs zu unterbrechen, indem man zuerst den Hahn *a* öffnet, damit der Dampf austreten kann und hierauf die Hähne *c* und *d* schliesst.

In Folge des Zuströmens von wenig Wasserdampf bilden sich nach wenigen Augenblicken die Eisblumen ähnlichen Bleikammerkrystalle und überziehen die Innenwände der Kugeln *D* und *E*. Um diese Krystalle, welche sich bei der Schwefelsäurefabrikation, wie wir gesehen, niemals einstellen dürfen, zu zersetzen, werden hierauf kräftige Dampfstrahlen in alle drei Kugeln geleitet, wobei zuerst die Hähne *b*, *c* und *d* zu öffnen und dann der Hahn *a* zu schliessen ist. Die Krystalle verschwinden unter Aufbrausen und es entsteht ziemlich verdünnte Schwefelsäure, welche noch salpetrige Säure gelöst enthält. Um die Säure hiervon zu befreien, gelangt sie durch eine geneigte Glasröhre in den Thurm *B*, welcher Coaksstücke enthält. Ueber letzteres herabfliessend trifft die Säure mit dem von unten einströmenden Schwefligsäureanhydrid zusammen und wird hierdurch ihrer nitrösen Bestandtheile beraubt. Die fertige „Kammersäure“ sammelt sich in *g* und wird von Zeit zu Zeit in ein untergestelltes Gefäss abgelassen oder fliesst continuirlich in dasselbe ab, wenn man die Röhre *h* bis in das etwas Wasser oder Säure enthaltende Becherglas eintaucht, so dass ihre Oeffnung abgesperrt ist; andernfalls würde Luft eingesaugt werden. Die in der Kugel *E* nicht condensirten Gase und Dämpfe enthalten gleichfalls noch salpetrige Verbindungen. Sie passiren deshalb den recht hohen mit Coaks gefüllten Thurm *F*, auf dessen Coaksstücke von Zeit zu Zeit concentrirte Schwefelsäure von 60° B. herabfliesst. Sobald die mit nitrösen Dämpfen beladene Säure im Reservoir *f* eine ge-

gewisse Höhe erreicht hat, gelangt sie durch die Röhre *i* gemeinschaftlich mit der Kammersäure in den Denitrificator *B*.

Die Luftzufuhr, resp. die Oeffnung des Respiratorhahns ist so zu reguliren, dass in *f* noch gelbliche Dämpfe enthalten sind, dagegen die nach *e* gelangenden Gase farblos erscheinen. Absichtlich können Betriebsfehler leicht durch falsche Stellung des Aspiratorhahns herbeigeführt werden; so verschwinden bei zu geringem Luftzug nach ganz kurzer Zeit alle rothgelben Gase in den Kugeln, welche dann als Stickstoff-Sauerstoffverbindungen nur Stickoxyd enthalten, das nicht im Stande ist, das Schwefligsäureanhydrid zu oxydiren. Bei hierauf bewirkter Vermehrung des Luftzugs zeigt sich zuerst in *C* und dann auch in den hinteren Kugeln Rothgelbfärbung der Gase; bei übertrieben starkem Luftzuge geht eine Menge nitröser Verbindungen verloren, wie sich an der dunkelgelben Färbung des Gases in *e* wahrnehmen lässt.

Einen etwas einfacheren aber auch nicht so instructiven Apparat hat H. Kämmerer [1]) beschrieben.

Es ist vorgeschlagen worden, mit der Fabrikation der Schwefelsäure die Fabrikation solcher chemischer Präparate zu verbinden, bei deren Darstellung Stickoxydgas oder salpetrige Dämpfe auftreten, und diese dann in die Bleikammern zu leiten, um einen Theil der Salpetersäure zu ersetzen, so die Fabrikation von salpetersaurem Kupfer, aus Kupfer und Salpetersäure, die Fabrikation von Oxalsäure, aus Stärkemehl und Salpetersäure. In der Praxis scheinen diese Vorschläge aber keinen grossen Erfolg gehabt zu haben. In der grossartigen Fabrik von Tennant u. Comp. in Glasgow ist der Versuch gemacht worden, den Process der Fabrikation der Schwefelsäure in Verbindung zu bringen mit dem Processe der Darstellung von Chlorkalk. Man zersetzt nämlich nach einem Verfahren von Dunlop (S. 294) in eisernen, mit Thon ausgefütterten Cylindern ein Gemenge von Chilisalpeter und Kochsalz durch Schwefelsäure und lässt die auftretenden flüchtigen Zersetzungsproducte, nämlich Chlorgas und Untersalpetersäure oder salpetrige Säure

$$NaNO_3 + NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + NO_2 + Cl + H_2O$$

oder

$$2NaNO_3 + 4NaCl + 3H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + N_2O_3 + 2Cl_2 + 3H_2O,$$

durch eine Reihe von Ballons gehen, in denen sich Schwefelsäure von 62° Baumé befindet. Von dieser werden die nitrösen Dämpfe zurückgehalten, während das Chlorgas hindurch geht und in die Chlorkalkkammern geleitet wird. Die mit nitrösen Dämpfen beladene Schwefelsäure dient dann zur Schwefelsäurefabrikation; man kann sie durch Wasser oder Wasserdampf zersetzen (siehe unten) [2]).

Um die salpetrige Säure und Untersalpetersäure zurückzuhalten liess man früher in manchen Fabriken [3]) die aus der letzten Kammer abziehenden Gase eine Reihe von Ballons aus Steinzeug passiren, welche durch Tubulaturen und sehr weite gebogene Röhren mit einander in Verbindung standen, und die etwa zu $^1/_3$ mit Schwefelsäure von 60° B. gefüllt waren.

[1]) Deutsch. chem Ges. Ber. 1876. 1545. — [2]) Polyt. Journ. 151, 48. — [3]) Vgl. z. B. Polyt. Centr. 1857, 1220, 1309; 1861, 1282.

Aus den Ballons wurden dann die Gase einem Schornstein zugeführt, um den erforderlichen Zug zu erlangen. Da die Gase nicht völlig trocken in die Ballons traten, so musste sich, wenigstens in den ersteren derselben, auf der Oberfläche der Säure eine verdünnte unwirksame Schicht bilden. Besser scheint der Apparat von Kunheim[1]; er besteht aus flachen Schüsseln, welche mit Glocken bedeckt sind, die durch gebogene Röhren mit einander in Verbindung stehen, wie die eben erwähnten Ballons. Die Schüsseln sind mit concentrirter Schwefelsäure bedeckt, welche sich durch kleine Ausgussröhren aus einer Schüssel in die andere ergiessen kann. Dem Gasstrome entgegen, welcher durch die Glocken über die Säure in den Schüsseln zieht, lässt man die Säure fliessen. Alle diese Vorrichtungen werden sicher nicht besser, vielleicht nicht gleich gut, wie Gay-Lussac's Vorrichtung wirken und sind daher meistens verlassen.

In vielen Fabriken ist die besondere kleine Kammer zur Zersetzung der mit nitrösen Dämpfen beladenen Schwefelsäure nicht vorhanden; man lässt die Säure in die Salpetersäurekammer oder, wenn diese fehlt, in eine der ersteren Kammern fliessen, am besten so, dass sie beim Einfliessen von einem Dampfstrahle getroffen wird, um die Zersetzung rasch zu bewirken.

Die Schwefelsäure, welche in den Kammern entsteht, hat nicht die Concentration der in den Handel kommenden englischen Schwefelsäure, welche 66° B. zeigt, entsprechend etwa dem specif. Gewichte 1·830, sie muss erst durch Eindampfen auf diese Concentration gebracht werden. Was die Gewinnung so concentrirter Säure in den Kammern unmöglich macht, ergibt sich hinlänglich aus Früherem. Wird Wasserdampf in zu geringer Menge in die Kammern geleitet, so absorbirt die dann entstehende concentrirte Schwefelsäure mit grosser Begierde Untersalpetersäure; diese wird also dem Processe entzogen, geht für den Process verloren, die Bildung von Schwefelsäure hört auf. Ausserdem resultirt dann nicht reine Schwefelsäure, sondern eine Schwefelsäure, welche mit der oft erwähnten Verbindung von salpetriger Säure mit Schwefelsäure (den Krystallen der Bleikammern) beladen ist. In den Kammern wirkt die Schwefelsäure bei Mangel an Wasser ebenso, wie sie in den Vorrichtungen wirkt, die zum Zurückhalten der salpetrigen Säure dienen.

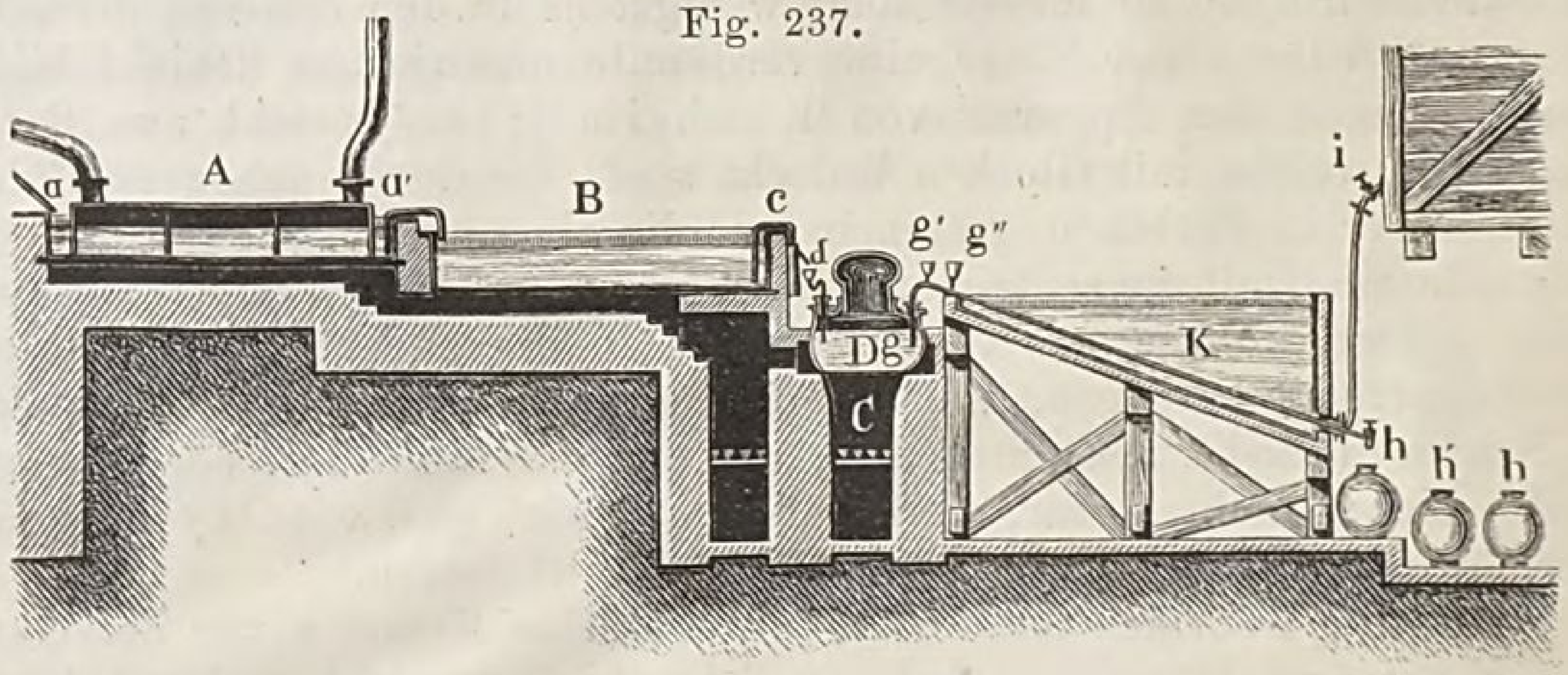
Die Erfahrung hat gezeigt, dass es am besten ist, Wasserdampf in solcher Menge in die Kammern strömen zu lassen, damit eine Säure von etwa 50° B. (1·5 specif. Gewicht) entsteht[2]. Eine Vermehrung des Wasserdampfs über diesen Punkt hinaus hat, abgesehen davon, dass dadurch die Kammern sehr stark erwärmt werden und dass die dann entstehende verdünntere Säure mehr Heizmaterial erfordert, um auf die übliche Concentration gebracht zu werden, den Nachtheil, dass den Kammern Schwefligsäuregas entzogen wird, indem verdünnte Schwefelsäure dies Gas reichlich aufnimmt.

Das Eindampfen der Kammersäure oder Rohsäure — so nennt man die in den Kammern entstehende Säure — wird zunächst in flachen Blei-

[1] A. a. O. — [2] In neuerer Zeit hat Sprengel vorgeschlagen, statt Wasserdampf staubförmig vertheiltes Wasser in die Kammern eintreten zu lassen (Chem. News 32, 150).

pfannen bewerkstelligt und schliesslich entweder in einer Destillirblase aus Platin oder in gläsernen Retorten beendet. Fig. 237 zeigt einen Con-

Fig. 237.



centrirungs-Apparat und zwar einen solchen mit einer Vorrichtung, der Kammersäure den etwa darin noch vorhandenen Rückhalt an Säuren des Stickstoffs zu entziehen. *A* und *B* sind die Bleipfannen; sie werden durch Platten von Gusseisen unterstützt; *D* ist die Blase von Platin. Von der Feuerung der Blase abgehend, bestreichen die Feuergase den Boden der Pfannen, aber es ist für diese auch eine besondere Feuerung vorhanden. Die Kammersäure fliesst in die Pfanne *A*, welche wir uns vorläufig offen, wie die Pfanne *B* denken wollen, wird darin etwas concentrirt und gelangt dann durch eine Hebervorrichtung in die stärker erhitzte Pfanne *B*. Hier wird sie auf die Concentration von 60° B. oder höchstens 62° B. gebracht (specif. Gewicht 1·71 bis 1·75). Weiter kann die Concentration in Bleipfannen nicht getrieben werden, weil die concentrirtere Säure die Pfannen sehr angreift, also stark bleihaltig wird, weil ferner der Siedepunkt der Säure, der schon gegen 200° C. liegt, nun rasch steigt, sich dem Schmelzpunkte des Bleies nähert, weil endlich eine beachtenswerthe, die Umgebung belästigende Menge von Säure verdampft.

Ehe wir zu der weiteren Concentration gehen, wollen wir die oben erwähnte Vorrichtung zur Beseitigung der Stickstoffsäuren betrachten. In der Pfanne *A* befindet sich ein eingreifender Deckel, dessen Seitenwände in die Säure tauchen und an welchem verticale Querwände so angebracht sind, dass sie abwechselnd von der einen und anderen Längsseite etwas entfernt bleiben. Zwischen diesem Deckel und der Oberfläche der Säure lässt man nun durch ein Rohr Schwefligsäuregas aus dem Schwefelofen eintreten; dies streicht auf dem, durch die Querwände gebildeten, verlängerten Wege über die Säure und reinigt diese von den letzten Antheilen Untersalpetersäure, Salpetersäure u. s. w. Das dabei sich entwickelnde Stickoxydgas und der Ueberschuss an Schwefligsäuregas werden durch ein Ableitungsrohr in das weite Querrohr *DE* (Fig. 233) geführt, wo sie bei *x* ausströmen. In der Axe des Rohrs befindet sich hier ein dünnes Dampfrohr, mit enger Mündung, dadurch wird hinlänglich Zug hervorgebracht, um das Schwefligsäuregas in der Pfanne *A* circuliren zu machen. Diese Vorrichtung wird aber keineswegs in allen Fabriken, vielmehr nur ausnahmsweise angewandt und zwar nur bei der Bereitung von reiner concentrirter Schwefelsäure für den Handel, nicht aber, wenn man die

Säure aus den Pfannen zur Bereitung von Salpetersäure, für den Sodaprocess und viele andere Processe verwenden will. Häufig wird auch, statt schweflige Säure einzuleiten, etwas schwefelsaures Ammonium (0·1 bis 0·5 Proc.) zugesetzt, womit sich die Stickstoffsauerstoffverbindungen in Wasser, Schwefelsäure und Stickgas zerlegen. Ebenso können Schwefelblumen und organische Substanzen, wie Zucker oder Oxalsäure, angewandt werden.

Wenn die Säure in der Pfanne *B* auf die Concentration 60° B. gekommen ist, wird sie in das Trichterrohr der Platinblase abgelassen. Dies geschieht durch eine sehr einfache aber sinnreich construirte Hebervorrichtung. Der Schenkel des Hebers, welcher ausserhalb der Pfanne liegt, ist nämlich durch ein hängendes, cylindrisches, mit Säure gefülltes Ausgussgefäss abgesperrt, das man beliebig herablassen und hinaufziehen kann. Senkt man es tiefer, so entspricht dies einer Verlängerung des Heberschenkels, die Säure fliesst aus der Pfanne in das Gefäss und aus demselben in die Blase; zieht man es höher, so hört das Ausfliessen auf.

In der Blase ist ein Schwimmer vorhanden, um den Stand der Säure in derselben ersehen zu können. Die Blase fasst entweder unmittelbar soviel der 60grädigen Säure, als erforderlich ist, um einen Ballon 66grädiger zu geben, oder man lässt von Zeit zu Zeit Säure nachfliessen. Die aus der Blase entweichenden Dämpfe gelangen durch das seitliche Helmrohr, das in der Abbildung nicht zu sehen ist, in ein, von kaltem Wasser umgebenes bleiernes Kühlrohr (Schlangenrohr) und werden darin zu einer verdünnten reinen Säure verdichtet, welche man in einem Bleigefässe auffängt. Anfangs besteht das Uebergehende aus Wasser und wenig Säure, nach und nach nimmt der Gehalt an Säure zu. Der Schwimmer und die Concentration des Destillats dienen als Anhaltspunkte zur Erkennung der Concentration der Säure in der Blase. Sobald das Destillat 45° B. zeigt, hat die Säure in der Blase die übliche Concentration von 66° B.

Zum Ablassen der so heissen Säure aus der Blase dient ein Heber von Platin, der sich oben in zwei dünnere Röhren theilt, die unten wieder zusammentreten. Er liegt entweder, wie es die Abbildung zeigt, in einem mit Bleiplatten ausgefütterten hölzernen Kasten in Wasser, das durch Zufluss kalt erhalten wird, oder er ist von einem kupfernen Rohre umgeben, mit welchem er einen sogenannten Liebig'schen Kühlapparat bildet, in welches nämlich unten kaltes Wasser einfliesst, während oben das erhitzte Wasser abfliesst. Der Heber ist unten durch einen Hahn verschliessbar; die beiden kleinen Trichter, oben an der Biegung, welche durch conische Ventile verschliessbar sind, dienen zum Füllen des Hebers mit concentrirter Säure, bei geschlossenem Hahne. Oeffnet man dann den Hahn, so fliesst die Säure aus dem Heber aus und macht zugleich, durch Ansaugung, die Säure aus der Blase in den Heber steigen und nachfliessen. Schliesst man dann den Hahn früh genug, nämlich ehe die Säure vollständig abgeflossen ist, so bleibt begreiflich der Heber gefüllt. Die ablaufende Säure wird entweder direct in die grossen gläsernen Ballons geleitet, in denen die Säure in den Handel kommt, oder man fängt sie in bleiernen Ausgussgefässen auf und giesst sie dann in die Ballons, welche in Körbe mit Stroh verpackt und durch irdene Stöpsel, die in geschmolzenen Schwefel getaucht sind, verschlossen werden.

Für einige Zwecke wird das Concentriren der Säure in der Blase noch etwas weiter, nämlich bis auf 67° B. getrieben (specif. Gewicht 1·842). Die aus der Blase abdestillirte verdünnte Säure gibt man entweder in die Bleipfannen zurück, oder man dampft sie für sich ab, um eine reinere Säure zu erhalten.

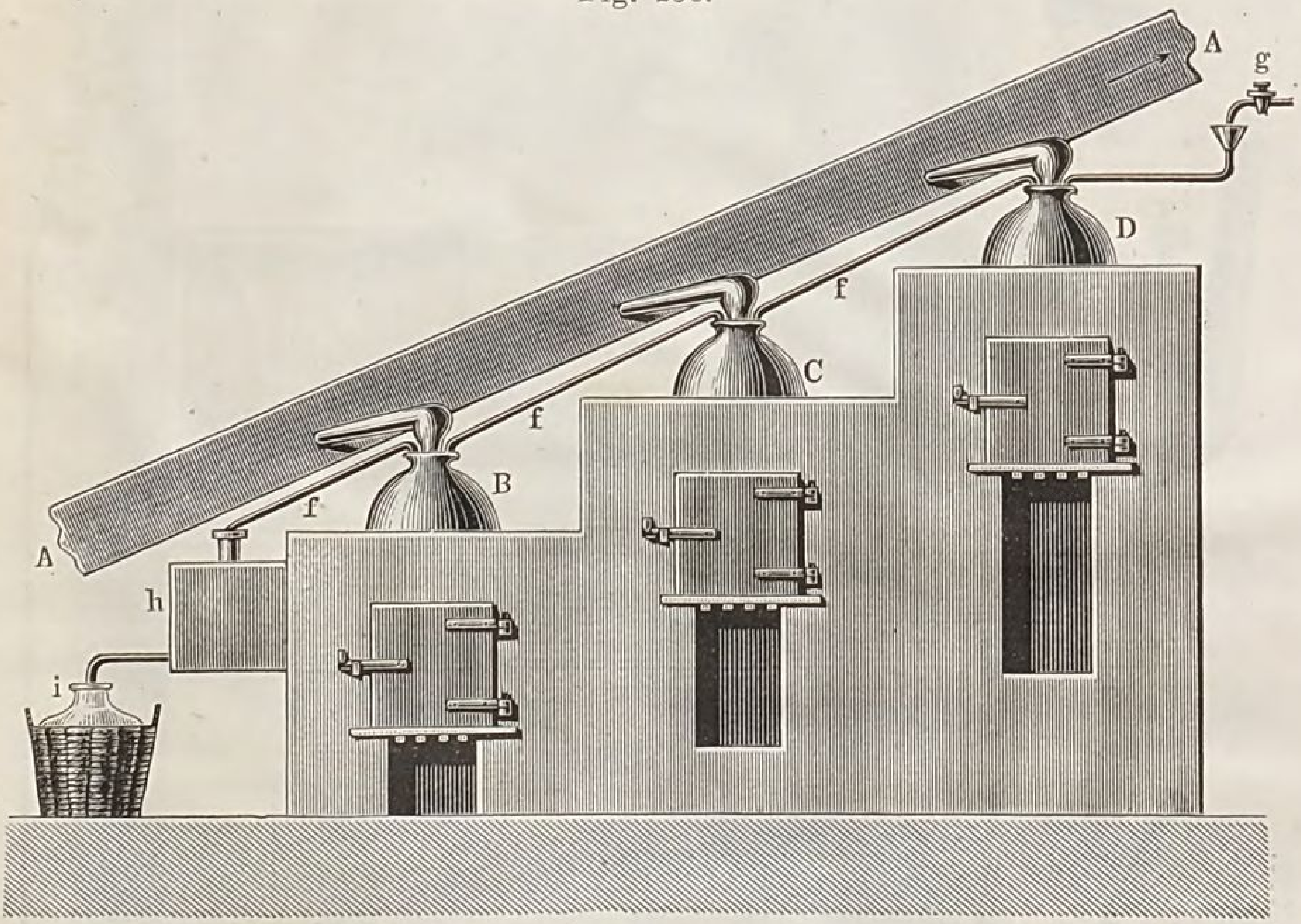
Anstatt die Säure periodisch aus der Blase abzulassen und die Blase wieder mit Säure aus den Pfannen zu füllen, lässt man jetzt meistens die Säure continuirlich in einem dünnen Strahle aus der Blase abfliessen und die Säure in entsprechendem Verhältnisse continuirlich in die Blase nachfliessen. Der Stand der Säure bleibt dann gleich hoch in der Blase und die Temperatur erhält sich ebenfalls auf gleicher Höhe, während bei dem periodischen Ablassen die Seitenwand der Blase, da wo der Feuerzug um die Blase geht, von Säure entblösst wird, und der eintretende Temperaturwechsel beim Füllen der Blase leicht ein Verziehen (Werfen) des Platins zur Folge hat.

In früherer Zeit wurde die schliessliche Concentration der Säure in Glasretorten, im Sandbade, bewerkstelligt, später dienten für den Zweck ausschliesslich Platinblasen, welche allerdings kostbar sind, aber die Operation ausserordentlich fördern und erleichtern. Das Platin bleibt aber nicht unangegriffen, es wird von der Säure gelöst, um so mehr, je weniger frei die Säure von Säuren des Stickstoffs ist. Man kehrte deshalb in England vor einigen Jahren zu den Glasretorten zurück, so dass dort bei weitem die grösste Menge der concentrirten Säure in Glas dargestellt wird. Auf diese Weise lässt sich aber nur eine Concentration von 65° B. erreichen, so dass zuweilen daneben noch Platingefässe angewandt werden [1]). Man bedient sich sorgfältig gekühlter Retorten, oder eiförmiger Ballons, aus Bleiglas von etwa 1 m Höhe und 0·56 m Durchmesser und lässt den Hals oder das Ableitungsrohr in eine bleierne Vorlage treten. Das Local, in welchem die Concentration stattfindet, wird sehr heiss gehalten, um Abkühlung des oberen Theils der Glasgefässe zu verhüten, den man ausserdem noch durch eine Kappe von Steinzeug schützt. Die concentrirte Säure wird mittelst eines Hebers aus den Destillirgefässen entfernt und diese werden mit stark vorgewärmter Säure wieder gefüllt [2]). Zur continuirlichen Concentration der Säure werden drei Retorten (Fig. 238) über einander angebracht, die durch Heber *f*, *f*, *f* mit einander und deren Mündungen mit dem Zugcanal *A* verbunden sind. Sobald die Säure in *B* durch Eindampfen das specif. Gewicht 1·84 erlangt hat, lässt man durch *g* Kammersäure vom specif. Gewicht 1·74 und der Temperatur 150° nachfliessen, während die concentrirte Säure, nachdem sie das Kühlgefäss *h* passirt, in die Korbflasche *i* abfliesst. In neuester Zeit scheint man sich wiederum mehr den Platinapparaten zuzuwenden, theils weil man die Apparate jetzt aus gegossenem, iridiumhaltigem Platin anfertigt, das weit widerstandsfähiger ist, theils weil man denselben eine Gestalt gibt, die es möglich macht, sie billiger zu liefern. Sie gleichen den Theewasserkesseln mit breitem flachen Boden, den sogenannten Schnellkochern; der Boden allein wird vom Feuer bestrichen, dieser allein ist deshalb stark, der übrige Theil der Blase ist sehr dünn.

[1]) Dingl. polyt. J. **224**, 195. — [2]) Dingl. polyt. Journ. **172**, 452.

Einen solchen Platinapparat, wie er von Johnson, Matthey & Comp. in London angefertigt wird, zeigt Fig. 239 (a. S. 680). Die Säure fliesst aus dem Hahn *B* durch ein Platinrohr auf den erhitzten Boden des Kessels *A*, der aus Platinplatten besteht, die mit dem Knallgasgebläse zu-

Fig. 238.



sammengelöthet sind. Die concentrirte Säure fliesst, sobald sie das Niveau des Trichters *D* erreicht hat, in ein Platingefäss *F*, von da durch eine Hebervorrichtung in das Steingutgefäss *H*, dann durch *I* nach *K* und wird von hier in die Schwefelsäureballons abgelassen [1]).

Seit Kurzem haben Johnson und Matthey Concentrationsapparate eingeführt, welche ganz aus Platin bestehen und welche die Anwendung grosser Bleipfannen unnöthig machen. Der Apparat (System Prentice) ist in Fig. 240 (a. S. 681) abgebildet. Die Kammersäure fliesst in die Platinpfannen *AA*, welche, wie aus der Zeichnung zu ersehen, einen wellenförmig gefurchten Boden haben, um eine möglichst grosse Oberfläche herzustellen, und wenn sie hier auf 78 bis 80 Proc. concentrirt, in den Platinkessel *B*, dessen Boden ebenso gefurcht ist, wie der der Pfannen. Die vollständig concentrirte Säure fliesst dann, nachdem sie den Kühlapparat *D* passirt, in die Glasballons. Auch ein von Faure und Kessler eingeführter Apparat hat eine mehrfache Anwendung. Bei demselben wird die 60grädige Säure in einer Platinschale von 70 cm Durchmesser (oder in mehreren Porcellanschalen) eingedampft, über welcher sich eine Blei-

1) Der Kessel kostet 13 500 Mark und liefert in einem Tage 2000 Kg concentrirte Säure.

glocke mit doppelten Wänden befindet, zwischen denen Kühlwasser circulirt. Die condensirte an den Wänden niederfliessende schwache Säure läuft in eine die Schale umgebende Rinne, während die nicht verdichteten

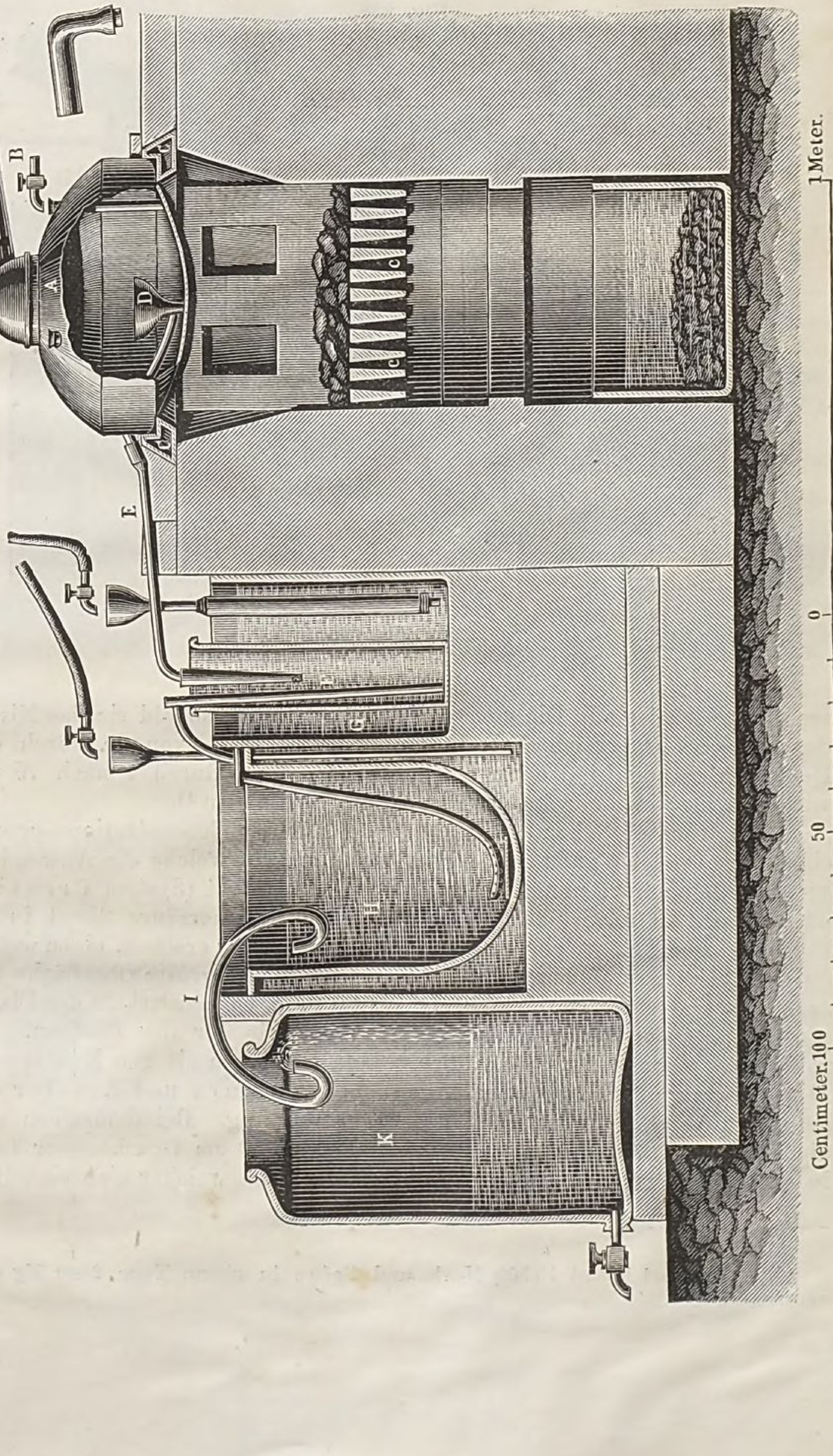
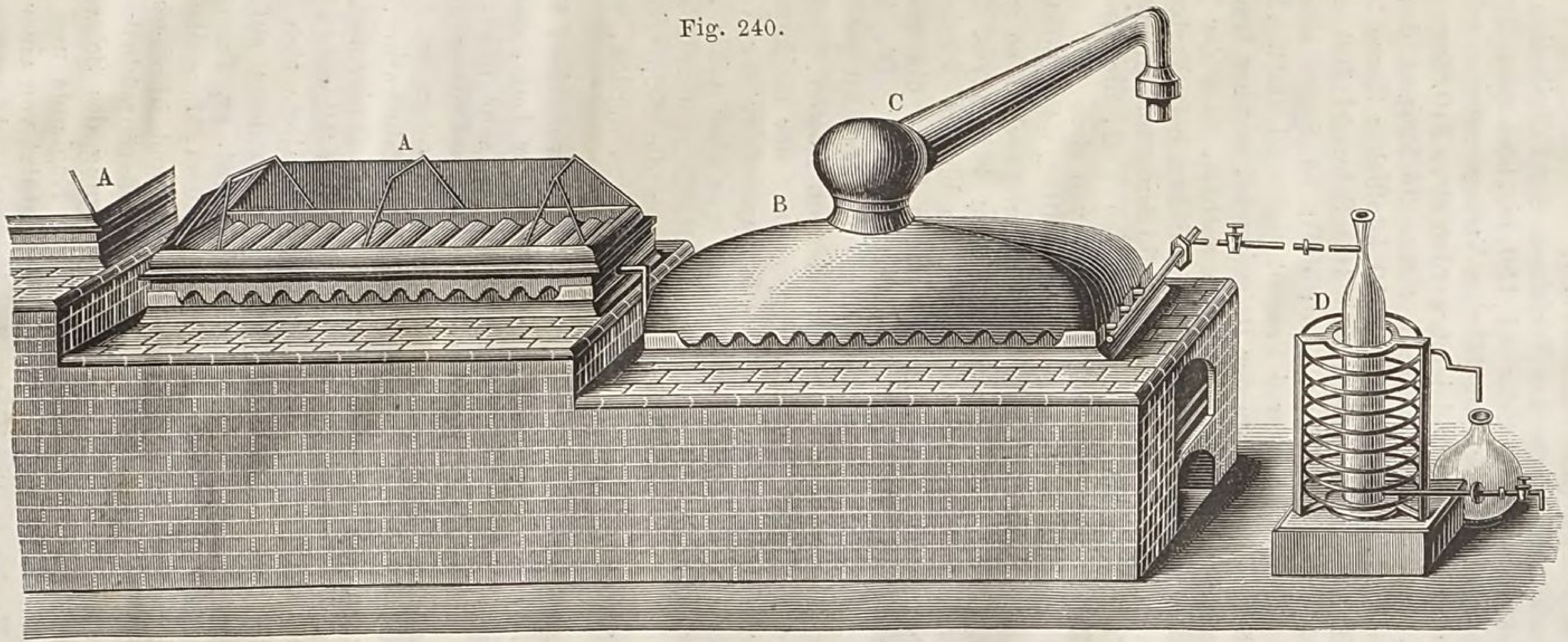


Fig. 239.

Wasserdämpfe in die Bleikammer geführt werden. Das erwärmte Kühlwasser wird zur Dampfkesselspeisung benutzt. — Zum Eindampfen der Säure von 60° B. kann man auch gusseiserne Apparate anwenden (Lichtenberger). Die Säure im Apparat muss aber durch Regelung des Zuflusses auf 64° B. erhalten werden, da sonst das Eisen angegriffen wird.

Fig. 240.



Nur der kleinere Theil der in den Bleikammern fabricirten Schwefelsäure wird auf die Concentration von 66° B. gebracht, der grössere Theil wird entweder unmittelbar als Kammersäure von etwa 50° B. oder aber nach der Concentration in Bleipfannen auf 60° B. verbraucht. Für sehr viele Verwendungen, so zur Darstellung von schwefelsaurem Natrium (Sulfat) aus Kochsalz, für den Sodaprocess, ferner für die Darstellung von Salpetersäure und anderen Säuren, für die Bereitung von saurem phosphorsauren Calcium u. s. w. reicht nämlich diese schwächere Säure vollkommen aus. In den mit den Soda-

fabriken verbundenen Schwefelsäurefabriken fehlt deshalb der Apparat zum schliesslichen Concentriren der Säure.

In seinen Anfängen lieferte das Verfahren der Fabrikation der englischen Schwefelsäure von 100 Schwefel 150 bis höchstens 200 concentrirter Säure, durch die später eingeführten Verbesserungen erhöhte sich der Ertrag auf ungefähr 260, und jetzt werden etwa 310 Säure gewonnen. Nehmen wir an, dass in der käuflichen Säure 93 Procent des Hydrats: H_2SO_4 enthalten sind, so entsprechen 310 käuflicher Säure 288 dieses Hydrats. Der Theorie nach sollten von 100 Schwefel 306 dieses Hydrats erhalten werden (32 : 98 = 100 : 306); es findet also ein Verlust von 18 Procent Hydrat oder 6 Procent Schwefel statt. Man muss hierbei aber berücksichtigen, dass der Rohschwefel, welcher benutzt wird, stets einige Procente erdiger Beimengungen enthält, dass der Verlust in Wirklichkeit also geringer ist. 100 Schwefel liefern beim Verbrennen 200 Schwefligsäureanhydrid und diese erfordern 50 Sauerstoff, um in Schwefelsäure verwandelt zu werden. Setzen wir den Fall, die Umwandlung werde bewerkstelligt durch 10 Salpetersäure von etwa 1·39 specif. Gewicht, worin 5·5 wasserfreie Salpetersäure enthalten, oder durch 10 Chilisalpeter, die ebenfalls etwa 5·5 Salpetersäure entsprechen, so werden von der Salpetersäure, bei deren Desoxydation zu Stickoxyd, 2·5 Sauerstoff an die schweflige Säure abgegeben und es bleiben 3 Stickoxyd zurück, durch deren Vermittlung der schwefligen Säure die noch fehlenden 47·5 Sauerstoff aus der Luft zugeführt werden. Die Menge der Schwefelsäure, welche auf Kosten des Sauerstoffs der Luft gebildet wird, beträgt also das 19fache der Menge, welche auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure entsteht. Durch Vergrösserung der Bleikammern und des Systems der Kammern, so wie durch Anwendung der Vorrichtung zum Zurückhalten der Untersalpetersäure, ist man aber dahin gekommen, den obigen Aufwand an Salpetersäure auf die Hälfte reduciren zu können, so dass also auf 100 Schwefelsäure, zu denen die Salpetersäure den Sauerstoff liefert, gegen 4000 Schwefelsäure erhalten werden, welche auf Kosten des Sauerstoffs der Luft entstehen.

Da die natürlichen Schwefelmetalle, wie Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende u. s. w., beim Glühen unter Zutritt der Luft, das ist beim Rösten, Schwefligsäureanhydrid geben, so lag es sehr nahe, dieselben zur Darstellung dieses Gases für den Schwefelsäure-Process zu verwenden. In der That benutzten Wehrle und Braun schon im Jahre 1837 in Oesterreich und Böhmen Kiese zur Schwefelsäurefabrikation, und auch in England soll man sich derselben schon vor jener Zeit hier und da bedient haben. Bei dem niedrigen Preise des sicilianischen Schwefels kam aber die Verwendung nicht in Aufnahme. Anders gestaltete sich die Sache, als ums Jahr 1840 der Preis dieses Schwefels sich nahezu auf das Dreifache steigerte (in England von 5 Lst. auf 14 Lst. pr. Tonne erhöhte), in Folge davon, dass der König von Neapel einem Marseiller Handelshause den sicilianischen Schwefelhandel als Monopol überliess. Innerhalb weniger Monate gab die Mehrzahl der Schwefelsäurefabrikanten Englands den Gebrauch des Schwefels zur Erzeugung des Schwefligsäureanhydrids auf und zog statt dessen die Kiese Englands und Irlands in Gebrauch. Diplomatische Verhandlungen, unterstützt von einer sehr drohenden Stellung Englands, beseitigten das Monopol bald und man kehrte

mehr und mehr zu dem Schwefel zurück, besonders auch deshalb, weil die mittelst kiesiger Erze erzielte Schwefelsäure sich unrein, oft stark arsenhaltig erwies und man eine Reinigung für zu lästig und kostspielig hielt. Als aber später der Preis des sicilianischen Schwefels sich abermals beträchtlich erhöhte, theils weil der Verbrauch an Schwefel zur Schwefelsäurefabrikation von Jahr zu Jahr zunahm, theils weil höchst bedeutende Mengen von Schwefelblumen in Frankreich gegen die Krankheit des Weinstocks verwandt wurden (Seite 555), kamen die Kiese wiederum in Gebrauch und nach und nach hat sich deren Benutzung so verbreitet, dass jetzt in England nur noch ein sehr kleiner Theil der Schwefelsäure aus Schwefel bereitet wird. Man verwendet in England jetzt Schwefelkiese aus der Ruhrgegend, aus Belgien, Norwegen, aus Spanien (von Huelva) und Portugal. Sie enthalten von 45 bis 50 Procent Schwefel und in einigen kommen 2 bis 4 Procent Kupfer vor.

Es war die Okerhütte bei Goslar am Harze (Communionhütte von Braunschweig und Hannover), wo die Erze des Rammelsberges verhüttet werden, welche zuerst erkannte, dass der passendste Ort für die Anlage von Schwefelsäurefabriken die Hütten seien, auf denen kiesige Erze zur Verhüttung kommen, die doch vor dem Verschmelzen geröstet werden müssen. So entstand im Jahre 1840 die erste Schwefelsäurefabrik auf der Okerhütte, und aus dieser hat sich im Laufe der Jahre ein sehr ausgedehntes Etablissement gebildet. Andere Hütten sind der Okerhütte gefolgt, z. B. die Freiberger. Abgesehen davon, dass auf den Hütten das Schwefligsäureanhydrid Nebenproduct ist, also kostenlos gewonnen wird, werden durch die Umwandlung desselben in Schwefelsäure die Rösthaufen beseitigt, von denen ab das Schwefligsäuregas (und arsenige Säure) sich weit hin in die Umgegend verbreitete und die Vegetation zerstörte, was der Umgegend der Hütten das charakteristische trostlose, sterile Ansehen gab. In neuerer Zeit ist diese Verwerthung der Rückstände beim Rösten der Kiese (Kiesabbrände) von noch grösserer Bedeutung geworden. In den meisten Gegenden, in deren Nähe sich Hohöfen befinden, werden die Abbrände zur Eisengewinnung benutzt, namentlich zur Fabrikation von Bessemereisen (Schott[1]). Bei Anwendung von spanischen Kiesen dienen sie zur Verarbeitung auf Kupfer, besonders in England und Deutschland (Duisburg, Oker).

Das Rösten der Erze für die Erzeugung von Schwefligsäureanhydrid zur Schwefelsäurefabrikation geschieht entweder in kleinen Schachtöfen (*kilns*) oder in Herdöfen auf Herden. Die Schachtöfen haben unten eine seitliche Oeffnung zum Ausziehen der gerösteten Erze, oben eine seitliche Oeffnung zum Einwerfen der Erze, ausserdem an der Vorderseite, in verschiedener Höhe, kleinere Oeffnungen, um durch dieselben mittelst eiserner Stangen dem Niedergehen der Erze zu Hülfe kommen, auch erforderlichenfalls noch Luft eintreten lassen zu können. Sämmtliche Oeffnungen sind durch eiserne Thüren verschliessbar. Von dem Gewölbe, das die Oefen überspannt — es liegen mehrere Oefen neben einander — gehen eiserne Abzugsröhren in die erste Bleikammer, ausser diesen ist ein Ab-

[1]) Post, Zeitschr. f. d. chem. Grossgewerbe, 2, 30.

zugsrohr ins Freie vorhanden, das nur beim Anheizen der Oefen benutzt wird. Nachdem die Oefen durch Anheizen glühend geworden sind, und das nach und nach eingeworfene Erz in Brand gekommen ist, fährt dies von selbst fort zu brennen, vorausgesetzt, dass es Schwefelkies oder doch reich genug an Schwefelkies ist. Einen solchen Schachtofen ohne Rost, wie er z. B. zu Oker am Unterharz für die Rammelsberger Erze angewandt wird, stellt Fig. 241 in Vorderansicht, Fig. 242 im Durchschnitt dar [1]).

Die Oefen sind $6^1/_4$ Fuss hoch und haben die Gestalt einer umgekehrten, abgestutzten Pyramide, nämlich oben einen Durchmesser von 4 Fuss, unten von 2 Fuss. Zwei Reihen von je zwei oder vier Oefen

Fig. 241.

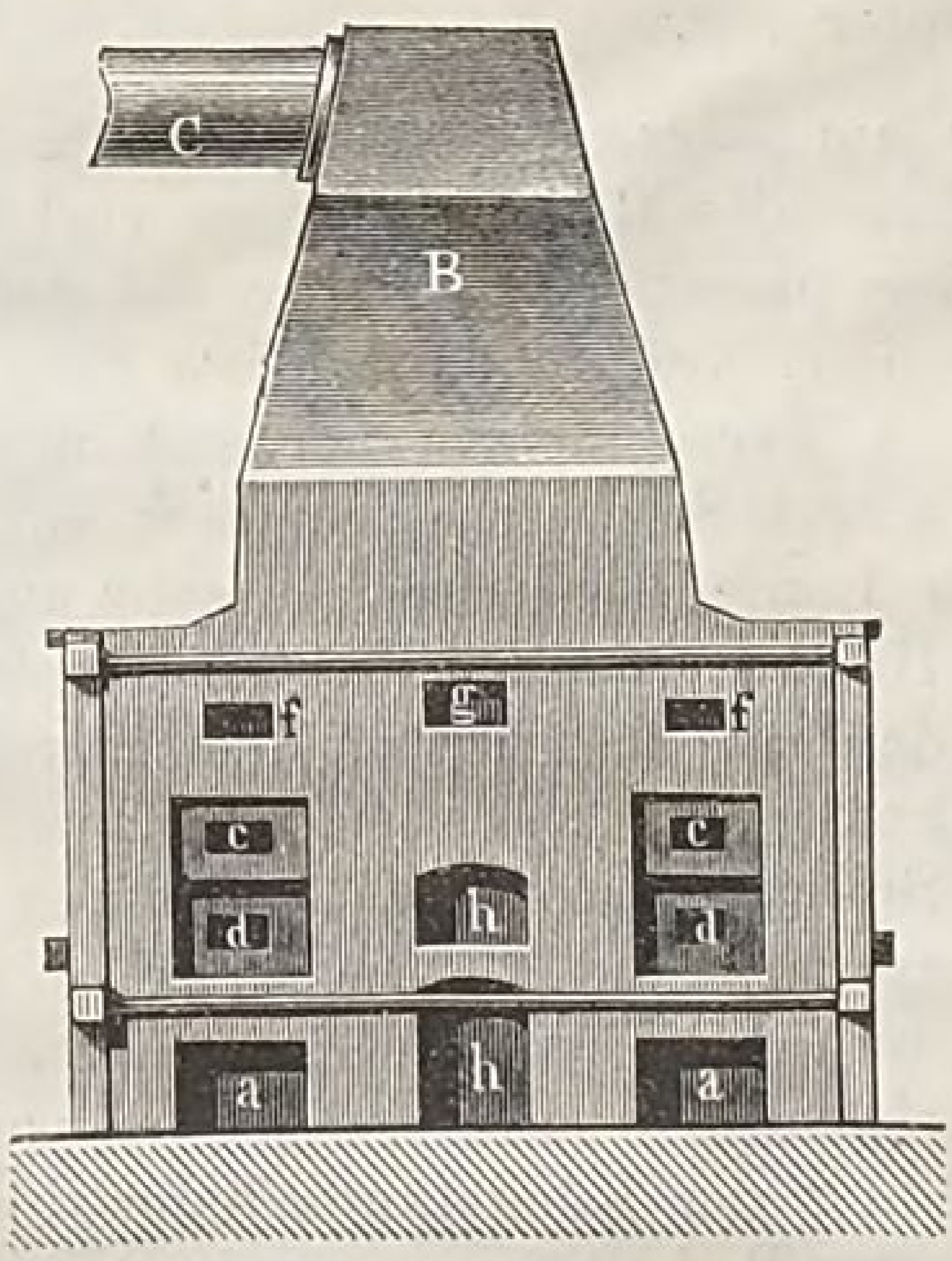
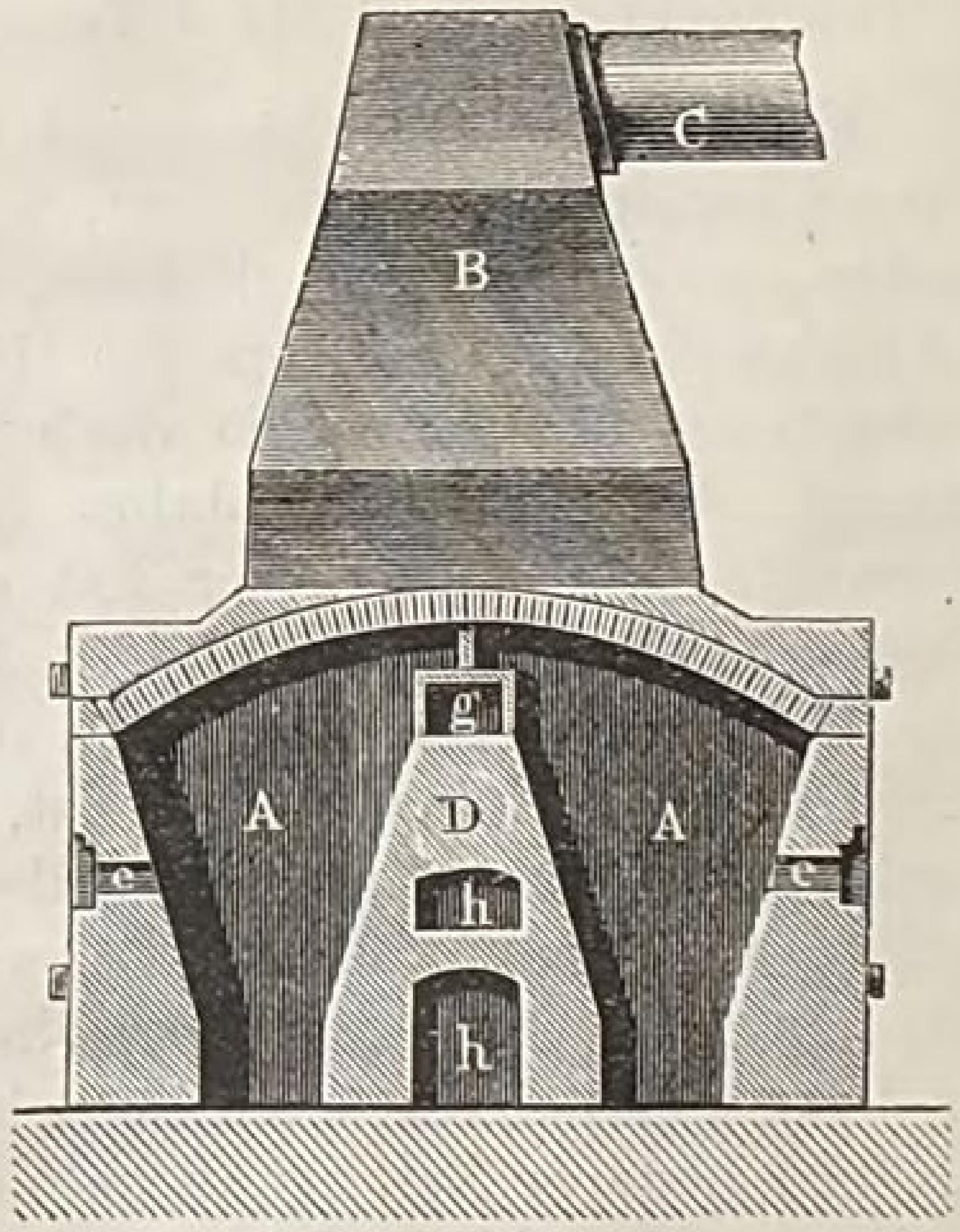


Fig. 242.



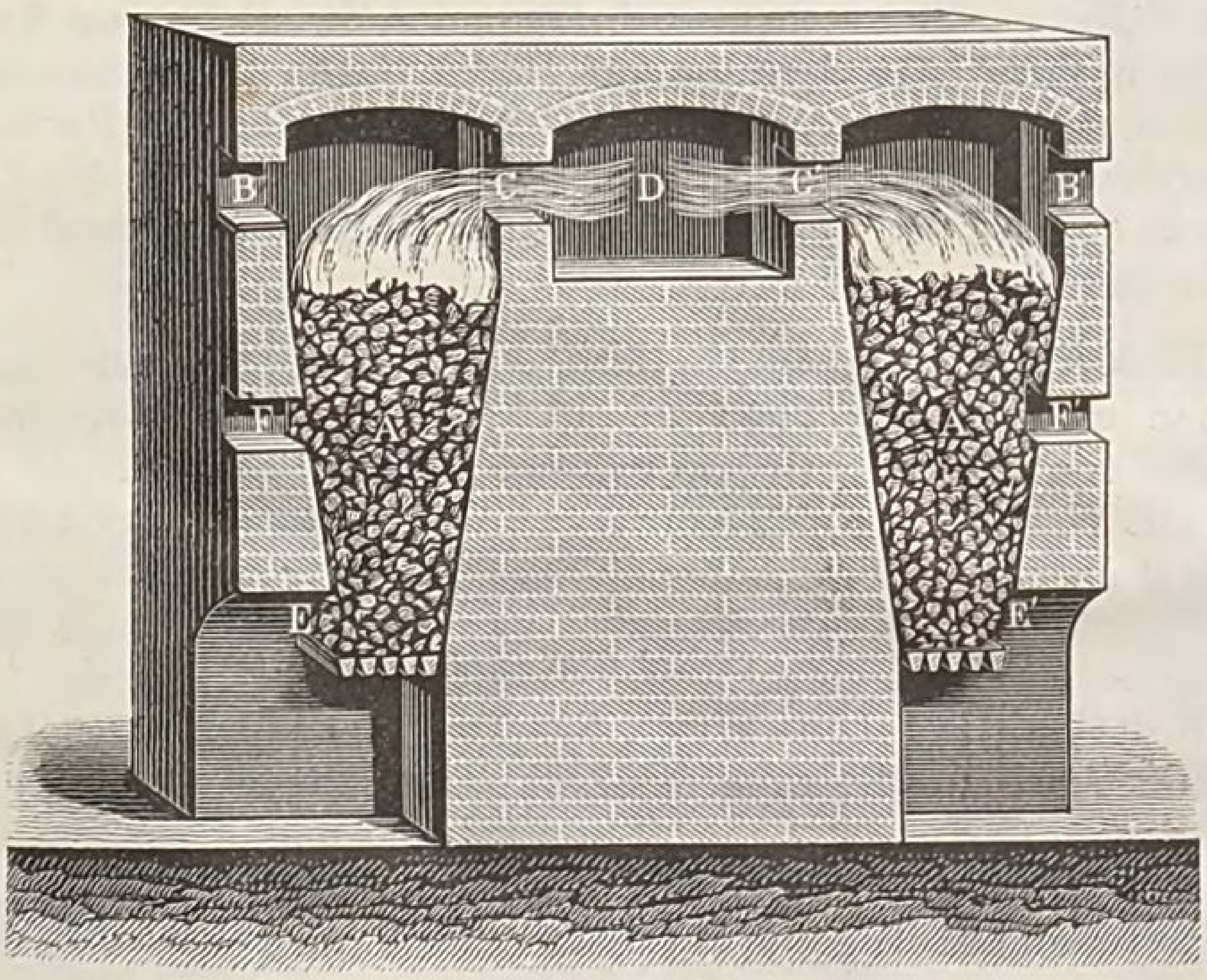
stossen mit der Rückwand an einander, *a* sind Oeffnungen zum Ausziehen des gerösteten Erzes; *f* Oeffnungen zum Einwerfen des Erzes; *c*, *d* Oeffnungen zum Durchrühren des Erzes und um eventuell Luft eintreten lassen zu können, wozu deren Thüren mit Schiebern versehen sind. *g* sind die sogenannten Salpetercanäle, die Canäle, in welche eiserne Kästen mit Chilesalpeter und Schwefelsäure kommen. Für je zwei Oefen ist, man sieht, ein solcher Canal vorhanden, der oben wie zwischen den Schächten so liegt, dass er die zur Entwickelung der Salpetersäure erforderliche Temperatur erhält. *h* sind Räume, um vorräthige gefüllte Salpeterkästen einzustellen.

In neuerer Zeit werden vielfach, namentlich in England, Schachtöfen mit Rost angewandt. Es ist ein solcher in Fig. 243 abgebildet. Sie gestatten einen gleichmässigeren Luftzutritt und eine bessere Regulirung. Das Schwefligsäuregas tritt aus jedem durch eine Oeffnung im Gewölbe in einen über den Ofen hinlaufenden Canal, welcher zu den Bleikammern führt.

[1]) Dingl. polyt. Journ. **154**, 181.

Den Herdöfen gibt man wohl die Einrichtung von Muffelöfen, das heisst, die mit einem niedrigen, etwa 15 Zoll hohen Gewölbe überspannte Sohle des Ofens, der Herd, wird von unten geheizt, und die Feuergase ziehen dann über das Gewölbe, ehe sie in den Schornstein treten. Von dem Gewölbe gehen Oeffnungen in einen Canal, von welchem ab man

Fig. 243.



das Schwefligsäuregas der ersten Kammer zuführt. Um das Abrösten möglichst vollständig zu erreichen, wandte man früher Herde von sehr bedeutender Länge an, bis 40 Fuss lang, bei 6 bis 7 Fuss Breite, die man auch wohl aus terrassenförmigen Abtheilungen bestehen liess, in neuerer Zeit

Fig. 244.

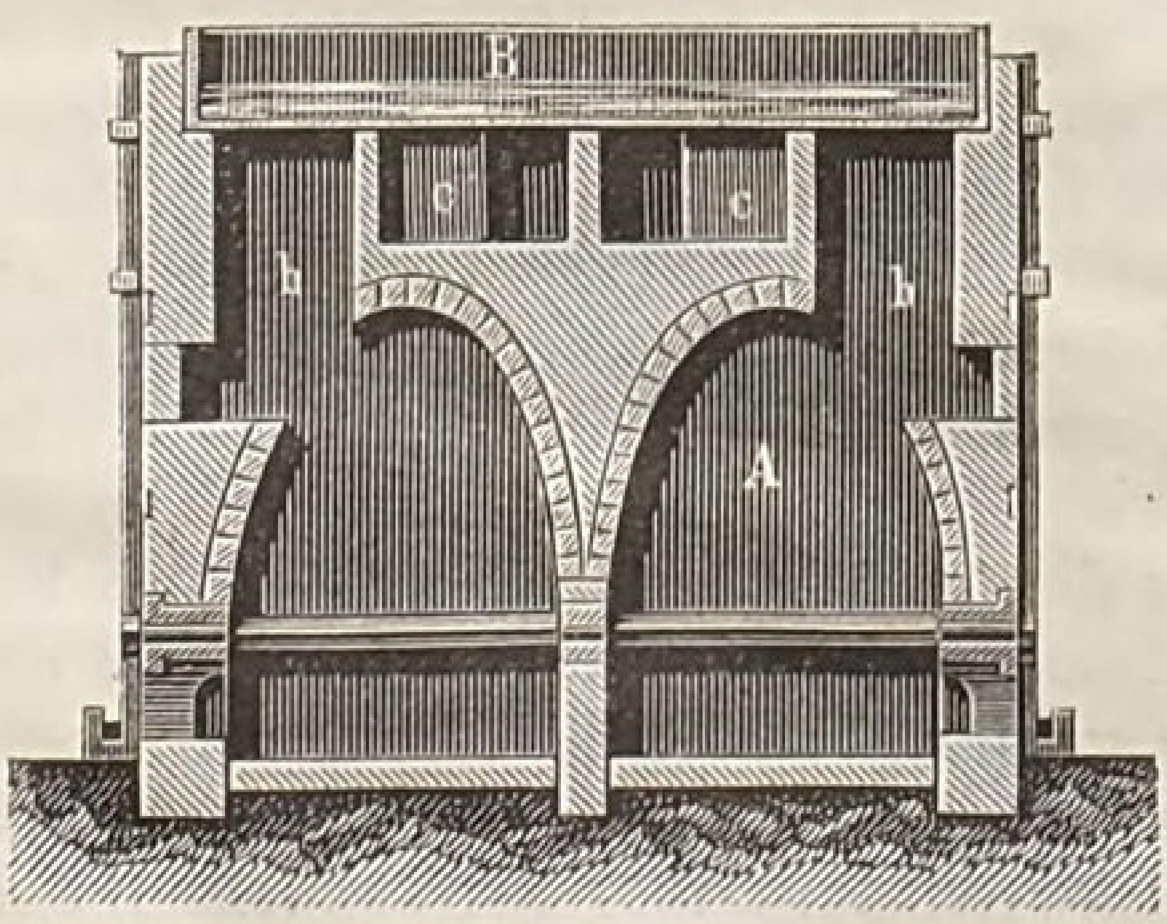
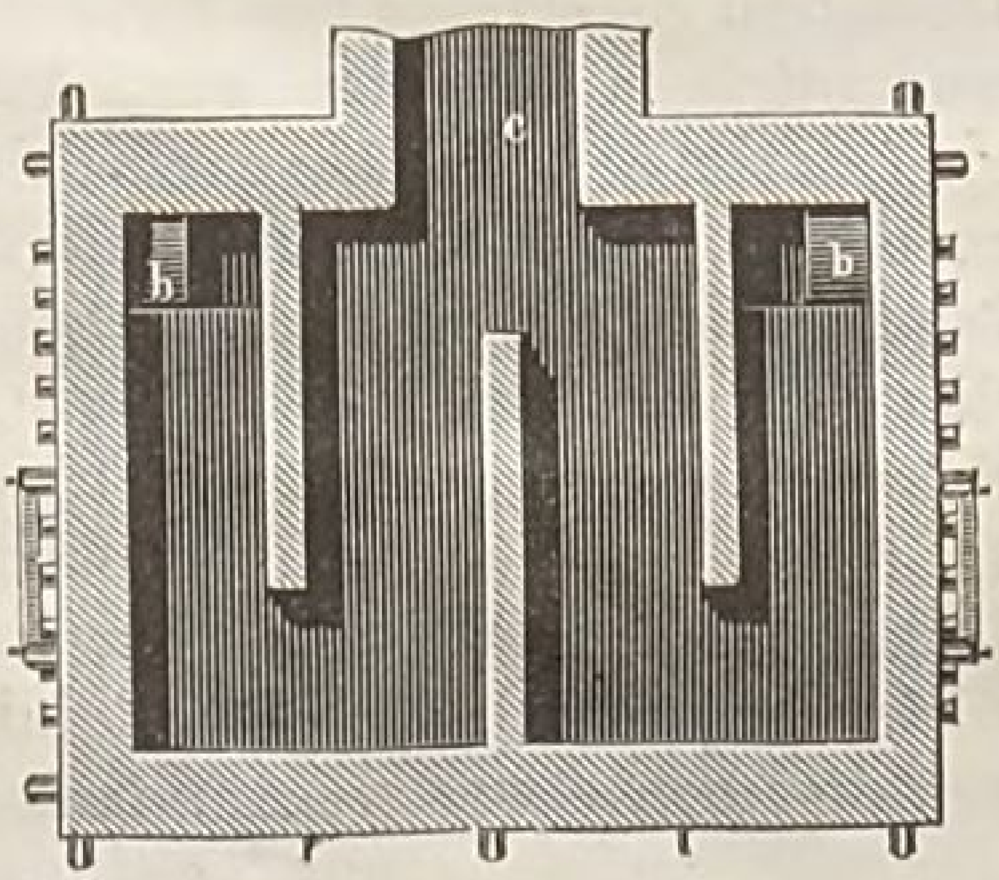


Fig. 245.



sind diese aber durch eine Gruppe kleinerer Oefen mit etwa 12 qm Fläche ersetzt, da sich diese leichter heizen lassen und der Luftzutritt besser regulirt werden kann. Die Erze kommen bei den grossen Muffelöfen zunächst auf den hintersten Theil des Herdes und werden von da ab, durch Thüröffnungen an der Seite des Ofens, immer weiter nach vorn geschoben.

Bei den jetzigen kleineren Oefen sind meistens die Roststäbe beweglich, so dass man durch Auseinanderrücken derselben die entschwefelten Rückstände in ein unten angebrachtes Gewölbe fallen lassen kann. Fig. 244 und 245 stellen einen Herdofen mit beweglichen Roststäben und darüber angebrachter Säureconcentrationspfanne dar. Der Rost *a* der Rostöfen *AA* besteht aus prismatischen Stäben, welche an ihren rundgeschmiedeten Enden in Eisenstücken liegen und sich um ihre Axe drehen lassen. Wenn die Stäbe parallel stehen, so beträgt der Zwischenraum 3 cm, dreht man sie, so reducirt sich derselbe auf 1·3 cm. Die Roste fassen 400 kg Erz, welche auf acht mal von 3 zu 3 Stunden, also in Portionen von 50 kg eingebracht werden. Das Schwefligsäuregas steigt in den Canälen *b* auf, erhitzt die mit Kammersäure gefüllte Bleipfanne *B* und entweicht durch *c* in die Bleikammern.

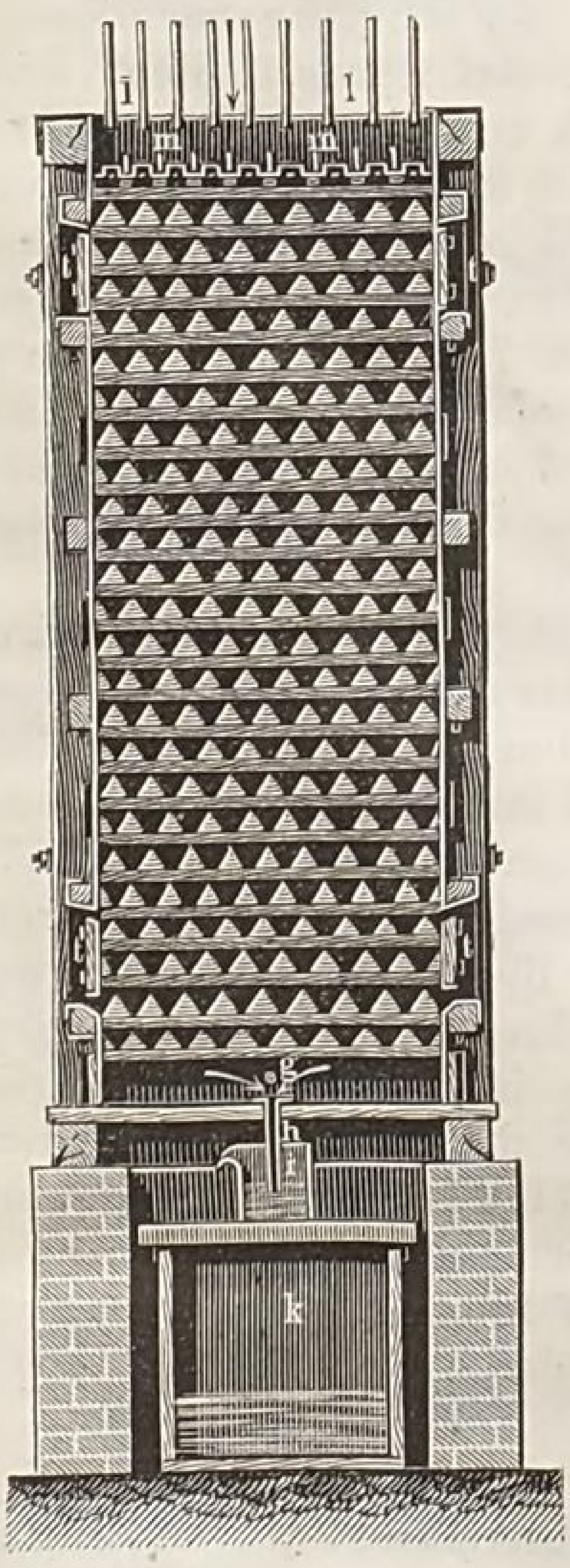
Um Erzklein (Kiesschliege) in Herd- oder Schachtöfen rösten zu können, knetet man dasselbe mit Thon zu einer plastischen Masse, aus welcher dann Stücke von passender Grösse geformt werden. Besser mahlt man das Erzklein mit Wasser zu einem sehr feinen Brei, formt daraus 12 mm dicke und 5 bis 8 cm im Quadrat haltende Stücke und trocknet diese auf Kilns oder Feuercanälen. Es entsteht dabei basisch schwefelsaures Eisenoxyd, das die Masse fest zusammenkittet. Häufig bedient man sich auch besonderer Röstöfen (Gerstenhöfer's Schuttöfen, Etagen- oder Plattenöfen, Gefässöfen). Auch zur Röstung der Zinkblende, sind wegen ihrer grossen Dichtigkeit und der nur in hohen Temperaturen möglichen Zersetzung des beim Rösten gebildeten Zinksulfats besondere Oefen nöthig (Rostöfen von Hasenclever und Helbig).

Es wurde schon oben angedeutet, dass die mittelst schwefelhaltiger Erze gewonnene Schwefelsäure nicht die Reinheit der mittelst Schwefel gewonnenen Säure hat. Der Grund hiervon ist, dass die Erze fast immer kleine, durch die Analyse oft nicht erkennbare Mengen von Selen, Arsen, Antimon, Quecksilber, Thallium enthalten, welche, oder deren Oxydationsproducte, mit der schwefligen Säure in die Bleikammern gelangen. Man lässt nun allerdings das Schwefligsäuregas, oder das Gemenge von diesem und nitrösen Dämpfen, zunächst in eine kleine Vorkammer treten, damit sich darin die leichter condensirbaren Körper, so Selen, Quecksilber, Antimonoxyd, arsenige Säure und der mechanisch fortgerissene Erzstaub ablagern (sie bilden hier, von Schwefelsäure durchdrungen, einen Schlamm, den Schlamm der Bleikammern, der, wenn er selenhaltig ist, gewöhnlich Selenschlamm genannt wird), aber ein Theil davon gelangt doch in die Hauptkammer, und namentlich ist es die arsenige Säure, welche das Fabrikat in einer Weise verunreinigt, dass es ohne vorherige Reinigung gar nicht verkäuflich ist. Die Reinigung geschieht durch Behandeln der, wenn nöthig noch etwas verdünnten Kammersäure, mit Schwefelwasserstoffgas, das man meistens aus verdünnter Schwefelsäure und Schwefeleisen entwickelt, wozu die unreine Säure der Vorkammer verwandt werden kann. Als Nebenproduct resultirt dann Eisenvitriol. Auch durch Schwefelbaryum, das man feinzertheilt der Säure zusetzt, kann die Reinigung bewerkstelligt werden ($BaS + H_2SO_4 = H_2S + BaSO_4$), das schwefelsaure Baryum lagert sich mit den, durch den Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelverbindungen ab. Ebenso wird durch unterschwefligsaures Natrium bei

einer Temperatur von 70 bis 80° das Arsen bis auf Spuren (0·098 bis 0·004 Proc.) als Arsentrisulfid abgeschieden: $3 Na_2S_2O_3 + As_2O_3 = As_2S_3 + 3 Na_2SO_4$. Will man den in die Säure gehenden geringen Natrongehalt vermeiden, so wendet man unterschwefligsaures Baryum an.

Die Ausführung der Reinigung mit Schwefelwasserstoff geschah früher in der Weise, dass man das Gas fein vertheilt in die erwärmte Säure einleitete (Okerhütte), jetzt lässt man meistens umgekehrt die fein vertheilte Säure dem Schwefelwasserstoffgase entgegenlaufen.

Fig. 246.



In Freiberg dient dazu der in Figur 246 abgebildete Thurm (Gerstenhöfer'scher Thurm). Derselbe ist etwa 5 m hoch, 1·1 m breit, 1·7 m tief und enthält im Innern 24 Reihen Bleidächer, deren untere Seiten beiderseits sägeförmig ausgezackt sind. Sie ruhen auf mit Blei überzogenen Leisten, die an den Seitenwänden des Thurmes angebracht sind. Die Decke des Thurmes ist durch etwa 106 mm hohe Scheider in 9 Abtheilungen getheilt, die sich nach der Richtung der Bleidächer im Innern erstrecken und von denen jede einen viereckigen, offenen Bleikasten *m* enthält, dessen Boden mit feinen Löchern von etwa 2 mm Weite versehen ist. Die Säure fliesst durch die Röhren *l* zunächst in Schaukeltröge (vgl. S. 669), dann in die Bleikästen, von diesen fein vertheilt über die Bleidächer. Will man die eine oder andere der neun Abtheilungen nicht benutzen, so wird über den betreffenden Bleikasten eine mit Handgriffen versehene Kapsel gestülpt, deren Ränder in die Säure eintauchen. Das Schwefelwasserstoffgas tritt unten bei *g* ein und die mit eingeleitete Luft, Wasserdämpfe u. s. w. entweichen am oberen Ende des Thurms. Die sich unten sammelnde Säure gelangt nebst dem Schwefelarsen durch das Rohr *h* zunächst in ein Gefäss *i*, in welchem sich grösstentheils das Schwefelarsen absetzt, und von da in den Behälter *k*. Die Säure wird dann noch durch Filtration durch Schichten von gepochtem Quarz, meistens mit Hülfe eines Vacuums filtrirt.

Die so mit Schwefelwasserstoff gereinigte Säure ist auch frei von Salpetersäure, Untersalpetersäure, salpetriger Säure und von schwefliger Säure, da auch diese zersetzt werden. Soll die Schwefelsäure zur Bereitung von Sulfat für den Sodaprocess dienen, das heisst zur Zersetzung von Kochsalz für diesen Process, so braucht allerdings eine Reinigung nicht stattzufinden, aber man muss dann nicht vergessen, dass die bei der Zersetzung des Kochsalzes resultirende Salzsäure arsenhaltig wird, nämlich Chlorarsen enthält, was nur für deren Verwendung zur

Fabrikation von Chlorkalk nicht schadet[1]). Vielfach wird jetzt zur Darstellung von arsenfreier Säure dieselbe aus arsenfreiem Schwefel dargestellt, wobei dann das Reinigen mit Schwefelwasserstoff natürlich nicht nöthig ist.

Bei der praktischen Ausführung des Betriebes werden zuerst die Schwefelöfen oder Schwefelkiesöfen in Gang gesetzt. Es kommt wesentlich darauf an, dass ein regelmässiger Strom von Schwefligsäuregas erzeugt wird. Deshalb ist es nöthig, niemals eine grosse Menge Schwefel auf einmal in den Brenner zu bringen, sondern ihn in kleinere Portionen zu vertheilen. Sonst würde zuerst ein sehr mächtiger Strom von Schwefligsäureanhydrid in die Kammern eintreten, der allmälig nachliesse und schliesslich ganz durch einen Luftstrom ersetzt würde. Steht nur ein Ofen zur Verfügung, so bringt man stündlich und zwar auf den Glockenschlag den vierundzwanzigsten Theil des täglich zu consumirenden Schwefelquantums in den Brenner. Arbeitet man mit mehreren z. B. 4 Brennern, so werden diese nach einander beschickt. Man bringt z. B. in den ersten Morgens 6 Uhr 50 kg, in den zweiten um 7 Uhr, in den dritten um 8 Uhr, in den vierten um 9 Uhr dieselbe Menge und beschickt dann um 10 Uhr wieder den ersten Ofen. Dadurch wird ein ganz regelmässiger Gasstrom hervorgebracht, indem, wenn der erste Ofen nachzulassen beginnt, der zweite in voller Thätigkeit ist.

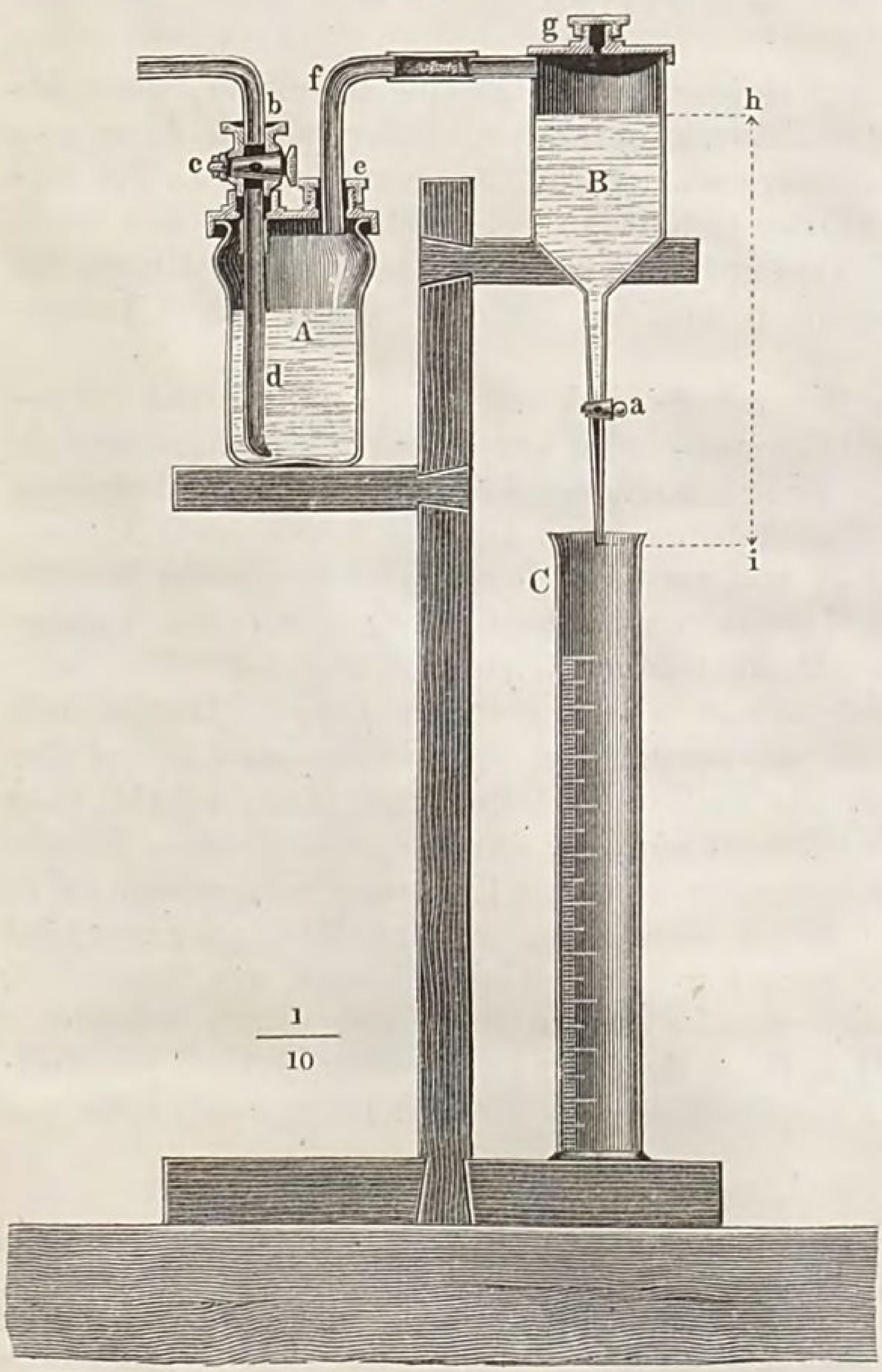
Gleichzeitig oder noch vor dem Anheizen der Schwefelöfen wird auf den Boden der grossen Kammer Schwefelsäure von 1·45 specif. Gewicht gebracht und zwar bei Kammern mit von den Böden getrennten Seitenwänden in einer Höhe, dass letztere etwa 26 mm in die Säure eintauchen, bei Kammern mit festgelöthetem Boden in einer Höhe von 105 bis 157 mm. Die Säure darf nicht durch Wasser ersetzt werden, da diese schweflige und salpetrige Säure aufnehmen und dadurch der Bleiboden angegriffen werden kann. Sobald die Luft in den Kammern durch Schwefligsäureanhydrid verdrängt ist, lässt man sich Salpetersäure in den Cascaden ergiessen, oder setzt die Salpetertöpfe ein. Die Menge der Salpetersäure oder des Salpeters muss anfangs eine grössere (etwa 10 bis 15 Proc. des angewandten Schwefels an Salpeter) sein als später bei normalem Betrieb (5 bis 7 Proc. Salpeter). Darauf lässt man Wasserdampf hinzutreten, anfangs wenig, später mehr, bis die Kammerwände milch- oder blutwarm (37·5°) geworden sind.

Von nun an kommt es darauf an, einen ganz gleichförmigen, normalen Betrieb herbeizuführen. Dazu ist es nöthig, den Luftzug so zu regeln, dass nicht nur der gesammte Schwefel in Schwefelsäure übergeführt wird, sondern dass auch die abziehenden Kammergase noch etwa 5 Volumprocent überschüssigen Sauerstoff enthalten. Nach Schwarzenberg sind zu diesem Zwecke für je 1 kg reinen Schwefels 6199 l trockne Luft von 0° und 760 mm Druck oder 6653 l trockne Luft bei 20° oder 6809 l feuchte Luft bei 20° und derselben Spannung nöthig. Für 1 kg Schwefelkies (FeS_2) würden 8407·2 l von 0° und 760 mm Druck nöthig sein. Zur

[1]) Hofmann erzählt einen interessanten Fall, welcher beweist, wohin das Arsen der Schwefelkiese schliesslich gelangen kann. Es wurde Brod arsenhaltig befunden; das Brod war nicht durch Gährung zum Aufgehen gebracht, sondern durch Soda und Salzsäure, die Salzsäure war mittelst arsenhaltiger, aus arsenhaltigem Schwefelkies bereiteter Schwefelsäure gewonnen.

Beurtheilung der rechten Stärke des Zuges sind verschiedene Mittel vorgeschlagen, von denen aber wohl Erfahrung und Uebung die hauptsächlichsten sein dürften. Eins der einfachsten Kriterien ist das Aussehen der Flamme im Schwefelbrenner. Bei richtigem Zug steigt dieselbe anfangs gerade in die Höhe und zieht dann ruhig ab, bei zu starkem neigt sie sich anfangs gleich stark nach dem Abzugscanal und bei zu schwachem Zug zieht sie sich flackernd gegen die Arbeitsthür zu. Am sichersten ist es jedoch, die Zusammensetzung der Gase bei ihrem Eintritt und bei ihrem Austritt aus den Kammern zu kennen. Bei den eintretenden Gasen ist hauptsächlich die Bestimmung des Schwefligsäureanhydrids, bei den austretenden die des Sauerstoffs wichtig. Erstere wird vermittelst der Reich'schen Probe ausgeführt. Die zweifach tubulirte Flasche *A*, Fig. 247, ist bis zu $^2/_3$ mit Wasser gefüllt, dem 20 cbcm einer Hundertstel-Jodlösung (1·27 g Jod im Liter; vergl. S. 445 und 637) und etwas Stärkekleister zugesetzt sind und durch *b* mit dem Raum, in welchem sich das Schwefligsäureanhydrid befindet, durch *f* mit einem Aspirator *B* verbunden. Man öffnet zuerst den Hahn *a* und lässt aus diesem so viel Wasser abfliessen, dass die erste Gasblase aus *d* durch die Flüssigkeit tritt, dann stellt man zur Aufnahme des Wassers einen gläsernen Maasscylinder *C* unter den Aspirator und lässt unter Umschütteln von *A* so lange Wasser aus diesem ausfliessen, bis durch das eintretende Schwefligsäuregas die Stärke völlig entfärbt ist. Es lässt sich nun aus der Menge des abgeflossenen Wassers und dem bekannten Gehalt der angewandten Jodlösung die Menge des Schwefligsäureanhydrids in den Röstgasen leicht berechnen. 1 cbcm Jodlösung entspricht 0·00032 g SO_2 oder, da 1 l SO_2 bei 0° und 760 mm Druck 2·8731 g wiegt, 0·1114 cbcm[1]). Sind

Fig. 247.



[1]) Dies ist die gewöhnlich angenommene Zahl und das specifische Gewicht

nun n Cubikcentimeter Jodlösung angewandt und m Cubikcentimeter Wasser ausgeflossen, so ist die Menge des Schwefligsäureanhydrids in Cubikcentimeter $= 0{\cdot}1114\ n$ das gesammte Gasvolum aber $m +$ dem absorbirten Schwefligsäureanhydrid. Wir haben daher zur Procentberechnung den Ansatz:

$$m + 0{\cdot}1114\ n : 0{\cdot}1114\ n = 100 : x$$

$$x = \frac{11{\cdot}14\ n}{m + 0{\cdot}1114 n}\ ^{1)}.$$

Die Probe gibt nur dann einigermaassen genaue Resultate, wenn die Gase nur sehr wenig Stickstoffsäuren enthalten, indem durch diese aus der gebildeten Jodwasserstoffsäure wieder Jod frei gemacht wird. Bei Anwendung von Schwefel darf der Gehalt an Schwefeldioxyd in den Röstgasen im Maximum 11·23 Volumprocent, bei Anwendung von Kiesen im Maximum 8·59, im Minimum 6 und im Durchschnitt 7 bis 8 Volumprocent sein.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs sind sehr viele Substanzen vorgeschlagen. Die qualitative Bestimmung wird am besten mit Manganoxydulhydrat, die quantitative mit einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure ausgeführt. Zu ersterem Zweck bringt man auf den Boden einer kleinen Waschflasche etwas Kalilauge und zwar so, dass die Wände nicht benetzt werden und klemmt beim Aufsetzen des Stopfens einen Streifen Filtrirpapier mit ein, der vorher mit einer concentrirten Lösung von völlig eisenfreiem Manganchlorür getränkt und wieder getrocknet war. Darauf füllt man das Gefäss mit dem zu untersuchenden Gase, indem man es auf den Boden des Gefässes (durch die Kalilauge) leitet und lässt, sobald man sicher ist, dass alle Luft verdrängt worden, durch entsprechendes Neigen der Waschflasche den Papierstreifen sich mit Kalilauge vollsaugen. War das Gas sauerstofffrei, so bildet sich dann weisses Manganhydroxydul ($Mn(OH)_2$), enthält es aber auch nur sehr geringe Mengen von Sauerstoff, so entsteht eine mehr oder minder starke Bräunung durch gebildetes Manganhydroxyd ($Mn(OH)_3$). Diese Reaction ist ausserordentlich empfindlich und zwar bei weitem empfindlicher als die mit Phosphor [2]) oder mit Zinkäthyl [3]).

von SO_2, dann $= 2{\cdot}222$. Unter Annahme der theoretischen Dichte (2·21328) wiegt 1 l SO_2 2·862 g und 0·00032 g SO_2 nehmen einen Raum von 0·1118 cbcm ein.

[1]) Thermometer- und Barometerstand sind dabei nicht berücksichtigt. Ist die Temperatur t^0, der Barometerstand b mm und die Wasserhöhe beim Schluss des Versuchs $= h$ mm, so ergeben sich die Procente

$$x = \frac{11{\cdot}14 n \times \frac{760}{b - \frac{h}{13{\cdot}6}} (1 + 0{\cdot}003665\ t)}{m + 0{\cdot}1114\ n \times \frac{760}{b - \frac{h}{13{\cdot}6}} (1 + 0{\cdot}003665\ t)}.$$

Gewöhnlich ist aber diese Correction nicht erforderlich.

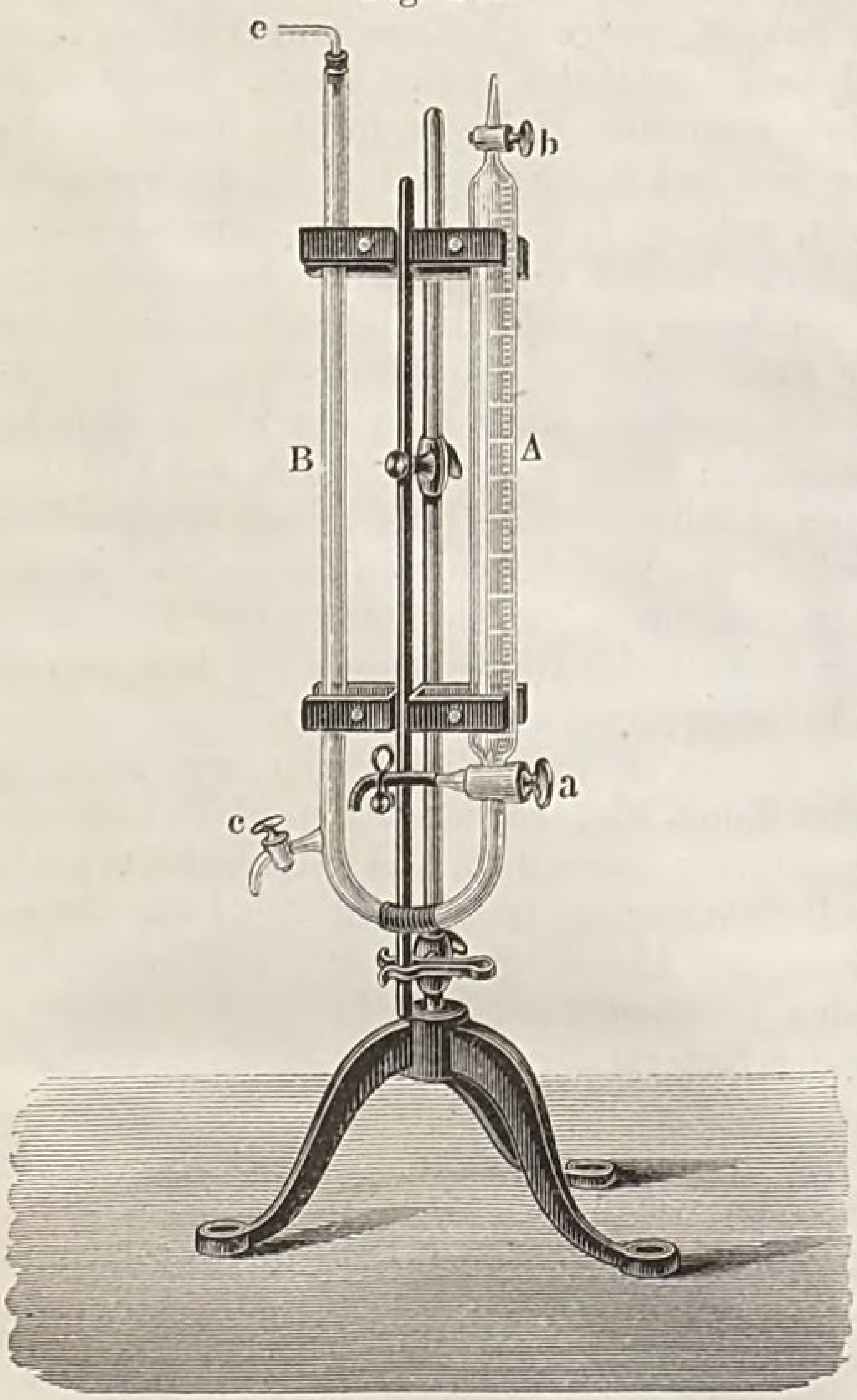
[2]) Beim Phosphor wird zum Nachweis entweder die Eigenschaft in sauerstoffhaltigen Gasen zu rauchen, oder in denselben Ozon zu bilden angewandt.

[3]) Diese Verbindung entzündet sich mit Sauerstoff.

Die quantitative Bestimmung des Sauerstoffs wird mit einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure ausgeführt, die man sich für jede Bestimmung besonders herstellt, indem man 1 bis 2 g Pyrogallussäure in wenig Wasser löst und darauf etwa 100 cbcm einer ziemlich concentrirten Aetzkalilauge hinzusetzt. Nach Dobereiner absorbirt 1 g Pyrogallussäure 0·38 g = 260 cbcm Sauerstoff, wobei sich die Lösung tief braun färbt.

Um die Bestimmung auszuführen, bedient man sich zweckmässig der Winkler'schen Gasbürette [1]), die in Fig. 248 abgebildet und im Folgenden beschrieben ist, weil dieselbe nicht allein zur Analyse der Kammergase, sondern auch zu der der meisten anderen Gase dienen kann und ein rasches Arbeiten ermöglicht.

Fig. 248.



Der Apparat besteht in der Hauptsache aus einer zweischenkeligen Röhre, deren Schenkel *A* durch zwei schwach gefettete Glashähne *a* und *b* luftdicht abgeschlossen werden kann. Der Inhalt des abgeschlossenen Theils beträgt ungefähr 100 cbcm und ist ein für alle mal genau gemessen und auf der Röhre verzeichnet worden. Diese Röhre, welche die Messröhre genannt wird, ist von Hahnschlüssel zu Hahnschlüssel in Cubikcentimeter und deren Decimalen (0·2) getheilt und zwar erstreckt sich die Theilung auch auf die in der Nähe der Hähne befindlichen Röhrenverjüngungen. Die Messröhre dient zur Aufnahme des zu untersuchenden Gases, also hier der die Bleikammern verlassenden Gase, und wird gefüllt, indem man dieses bei geöffneten Hähnen so lange durchsaugt, bis man sicher ist, alle Luft verdrängt zu haben, worauf zuerst der die Communication mit dem Aspirator vermittelnde und sodann der entgegengesetzte Hahn geschlossen wird. Der Röhrenschenkel *B* dient zur Aufnahme der Absorptionsflüssigkeit. Je nach Erforderniss wählt man denselben enger oder weiter und verbindet ihn am tiefer gelegenen Ende durch Ueberschieben eines Stückes Kautschukrohr mit der Messröhre *A*. Beim Eingiessen der Absorptionsflüssigkeit bildet sich unterhalb des an der Messröhre befindlichen Hahnes *a*

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. **12**, 74. Auch der Orsat'sche Apparat und der von Max Liebig (Dingl. polyt. J. **207**, 37) construirte sind sehr zweckmässig.

eine Einsackung von Luft, welche zunächst entfernt werden muss. Deswegen ist dieser Hahn mit zwei Durchbohrungen versehen; die eine ist eine gewöhnliche Querdurchbohrung und vermittelt die Communication beider Röhrenschenkel, die zweite geht in der Richtung des Hahnschlüssels, welcher in eine Röhrenspitze ausläuft, die ihrerseits wieder durch ein Stück Kautschukschlauch und einen Quetschhahn abgeschlossen werden kann. Man lässt nun die eingesackte Luft durch die Längsbohrung des Hahnes *a* austreten und verhindert die nachdrängende Flüssigkeit durch Schliessen des Quetschhahnes am Ausfluss. Dreht man dann den Hahn so, dass Absorptions- und Messröhre communiciren, so beginnt die Absorption, unterstützt von dem Drucke der Flüssigkeitssäule. Um sie jedoch zu beschleunigen, ist das Stativ, welches die Schenkelröhre trägt, so eingerichtet, dass man diese wechselweis vertical und horizontal stellen kann. Bevor man ihr Horizontalstellung giebt, hat man den Hahn *a* in die frühere abschliessende Stellung zu bringen und auf den Schenkel *B* ein rechtwinkelig gebogenes Rohr *e* aufzusetzen, welches beim Neigen des Apparates den Ausfluss der Flüssigkeit verhindert. Bringt man dann die Schenkelröhre in die Verticalstellung zurück, so bemerkt man die lebhaft eingetretene Absorption am Eindringen der Flüssigkeit in die Messröhre, nach entsprechender Stellung des Hahnes *a*. Zuletzt stellt man die Flüssigkeit in beiden communicirenden Röhren gleich hoch, was man durch den Abflusshahn *c* bewerkstelligt. Das nach *A* eingetretene Flüssigkeitsvolumen in Cubikcentimeter entspricht demjenigen des absorbirten Gases und wenn man dasselbe mit 100 multiplicirt und durch den Gesammtinhalt der Messröhre dividirt, so erhält man den Gehalt des Gasgemenges an dem zu ermittelnden Gasbestandtheile in Volumprocenten ausgedrückt.

Die Absorption des Sauerstoffes geht anfänglich rasch von statten, verlangsamt sich aber gegen das Ende hin, so dass es empfehlenswerth ist, auch nach scheinbarer Beendigung derselben, die Flüssigkeit noch einige Minuten mit dem Gase in Berührung zu lassen und dabei die Röhre zuweilen zu wenden. Bevor man zur Ablesung schreitet, hat man das Zusammenfallen des sich bildenden braunen Schaumes abzuwarten. — Wie schon vorhin angegeben, muss der Sauerstoffgehalt etwa 5 bis 6 Volumprocent betragen.

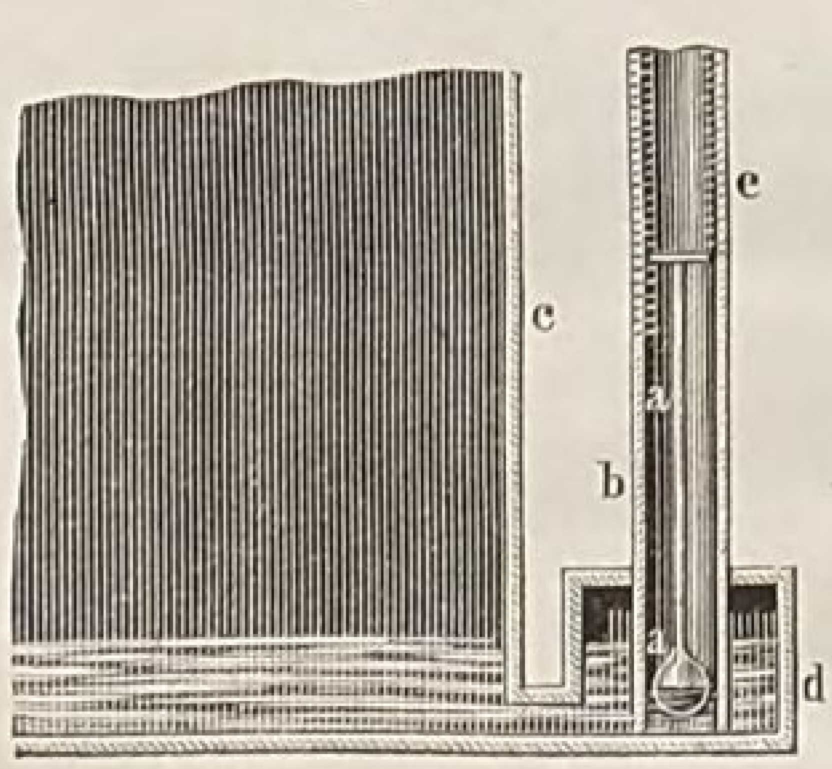
Die abziehenden Kammergase enthalten zuweilen noch etwas schweflige Säure und Oxyde des Stickstoffs, welche ebenfalls (ausser N_2O) von der alkalischen Pyrogallussäure absorbirt werden. Der hierdurch entstehende Fehler ist aber nach Bode[1]) und nach Lunge zu gering, als dass es für den Fabrikgebrauch irgend nöthig wäre, ihn zu berücksichtigen. Um die störenden Gase zu entfernen, muss man sie längere Zeit mit einer Lösung von Kaliumbichromat über Quecksilber zusammenbringen[2]).

Statt einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure kann man sich auch einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung bedienen. Diese wird z. B. in dem von Orsat construirten und von Aron[3]) verbesserten Apparat angewandt. Derselbe ist zwar nicht sehr genau, aber bequem in der Handhabung und gestattet auch, die schweflige Säure zur selben Zeit zu bestimmen.

[1]) Dingl. polyt. J. 208, 222. — [2]) Vgl. L. Vogt, Dingl. polyt. J. 210, 103. — [3]) Dingl. polyt. J. 217, 220.

Auch die Regulirung der Temperatur der in die Kammer eintretenden Gase ist von grosser Wichtigkeit. Die Temperatur in den Kammern darf niemals 60° übersteigen, da sonst eine Reduction der Stickstoffverbindungen bis zu Stickoxydul, selbst bis zu Stickstoff eintreten kann. Aus diesem Grunde treten die Gase aus dem Ofen, wie wir früher gesehen haben, mit verdünnter Schwefelsäure zusammen, an welche sie indem sie dieselbe concentriren, ihre meiste Wärme abgeben. Der Dampfzutritt wird so regulirt, dass die Kammersäure ein specif. Gewicht von 1·55 hat, wobei sie ungefähr dem Hydrat H_2SO_4, $3H_2O$ entspricht. Wird die Säure zu concentrirt, so absorbirt sie zu viel salpetrige Säure, wird sie zu schwach, so nimmt sie viel schweflige Säure und Salpetersäure auf. Um die Concentration der Säure ermitteln zu können, ist an der Innenwand der Kammer ein von allen Seiten nach der Mitte geneigter Bleitisch angebracht, von dessen tiefstem Punkte ein Bleirohr aus der Kammer führt, mittelst dessen Glashahnes man Tropfsäure in einen, mit Aräometer versehenen, in einem Bleikasten stehenden Glascylinder ablassen kann. Der Gehalt der Säure an schwefliger Säure wird mit einer Lösung von Jod in Jodkalium bestimmt, wie wir dies S. 689 besprochen haben, der Gehalt an salpetriger Säure oder Salpetersäure vermittelst einer Lösung von Indigo in concentrirter Schwefelsäure, welche durch diese ihre blaue Farbe verliert. Die Säure der Hauptkammer muss möglichst frei von schwefliger Säure und Stickstoffverbindungen sein, darf aber eher etwas der ersteren als der letzteren enthalten, in den hinteren Kammern darf dagegen keine schweflige Säure, wohl aber Salpetersäure enthalten sein. Die Menge der erzeugten Kammersäure muss ebenfalls in gewissen Zeiten eine regelmässige sein. Um den Stand derselben beurtheilen zu können, sind an den Kammern Vorrichtungen angebracht, von denen Fig. 249 eine der bequemsten zeigt. In dem mit dem Innern der Kammer *c* communicirenden Bleikasten *d* steht das Bleirohr *b*, welches vorn aufgeschlitzt und an beiden Seiten des Schlitzes mit einer Centimetereintheilung versehen ist. Dieses Rohr enthält den Glasschwimmer *a*, welcher mittelst eines kleinen Zeigers *e* den jedesmaligen Stand der Säure markirt.

Fig. 249.



Was die Kammergase betrifft, so muss bei normalem Betrieb in der vorderen Kammer Schwefligsäureanhydrid vorwalten, welche sich in den folgenden Kammern immer mehr vermindert und in den abziehenden Gasen darf es nicht mehr enthalten sein. Letztere müssen bräunlich erscheinen, und hauptsächlich, falls der Gay-Lussac-Apparat gut wirken soll, aus salpetriger Säure bestehen. Zur Beurtheilung der Farbe der Dämpfe sind gewöhnlich Glasplatten an zwei gegenüberstehenden Wänden der Kammern in der Verlängerung des einfallenden Lichtes angebracht und ebenso in dem die Kammergase abführenden, an der betreffenden Stelle, wenn nöthig erweiterten Rohre. Sind die abziehenden Dämpfe farblos, so gebricht es an Salpetersäure, sind sie zu roth, so ist zu viel von dieser vorhanden. Sehr wichtig ist es auch den Gehalt an salpetriger Säure der aus dem Gay-Lussac-Thurm abfliessenden Säure,

die als Nitrose bezeichnet wird, zu kennen. Eine sehr zweckmässige Methode hierfür ist die von Feldhaus vermittelst Kaliumpermanganat. Am einfachsten verfährt man nach einer Modification dieses Verfahrens von Lunge [1]) folgendermaassen: Man bringt die Nitrose auf den Boden eines kleinen trocknen Becherglases und lässt etwa $^3/_4$ des nöthigen Chamäleons [2]), dessen Menge durch einen Vorversuch ermittelt worden ist, so darauf fliessen, dass die Flüssigkeiten sich nicht vermischen, dass also eine ganz allmälige Oxydation und gleichzeitige Verdünnung der Nitrose stattfindet; nach zwei Minuten schwenkt man vorsichtig um, so dass die Flüssigkeiten sich allmälig mischen, wobei das Chamäleon ganz entfärbt wird und titrirt dann schnell mit mehr Chamäleon aus der Bürette bis zur Rothfärbung aus. Bei einiger Uebung erhält man so für den Fabrikgebrauch vollkommen hinreichende Resultate, bei genauerem Arbeiten ist es aber nöthig, die Nitrose umgekehrt in überschüssige verdünnte Chamäleonlösung laufen zu lassen, indem sonst beim Verdünnen der Nitrose Verlust durch Entweichen von Stickoxyd eintritt. Auch ein von Gerstenhöfer eingeführtes Verfahren, nach welchem man die Nitrose aus einer Bürette in eine Auflösung von Kaliumbichromat einfliessen lässt und zwar so lange, bis die bald auftretende gelbgrüne Farbe in eine blaugrüne übergegangen ist, sowie eine Methode von Hart, nach welcher die salpetrige Säure mit salpetersaurem Harnstoff gemessen wird, liefert hinlänglich genaue Resultate. In allerneuester Zeit endlich hat Davis [3]) ein von J. Watts erfundenes Verfahren mitgetheilt, welches Lunge als das genaueste empfiehlt. Nach dieser wird die Säuren des Stickstoffs enthaltende Schwefelsäure mit Quecksilber geschüttelt, wodurch alle Stickstoffsäuren zu Stickoxyd reducirt werden, und dann die Menge des Stickoxyds gemessen. Lunge [4]) hat dafür einen einfachen Apparat (Nitrometer) construirt. — Salpetersäure kommt nach Lunge (entgegen den Angaben von Winkler und von Kolb) in der Nitrose nicht vor.

In neuerer Zeit haben sich zur Erzeugung von Schwefeldioxyd den kiesigen Erzen noch zwei andere Materialien zur Seite gestellt: der in den Laming'schen Massen aus Leuchtgas resultirende und der bei der Verarbeitung der Sodarückstände wiedergewonnene Schwefel. Es ist hiervon schon S. 529 u. 530 ausführlich die Rede gewesen. Der besonders auf die letztere Weise dargestellte Schwefel wird jedoch, da er sehr rein ist, vortheilhafter auf andere Weise, z. B. zur Pulverfabrikation, benutzt.

Da schwefelsaures Calcium und schwefelsaures Baryum, wenn sie mit Kieselsäure (gepulvertem Quarz oder Sand) geschmolzen werden, die Schwefelsäure entlassen, zerlegt in Schwefeldioxyd und Sauerstoffgas, so hat man empfohlen, auf diese Weise Schwefeldioxyd für die Schwefelsäurefabrikation darzustellen. Das Verfahren scheiterte an der zu hohen Temperatur, welche für die Zersetzung erforderlich ist. Auch aus Kieserit (Magnesiumsulfat $MgSO_4 + 3H_2O$), der sich in den Stassfurter Abraumsalzen findet, durch Glühen mit Kienruss Schwefeldioxyd zu entwickeln, ist vorgeschlagen worden. Wo Zinkvitriol (schwefelsaures Zink) in bedeutender Menge abfällt und nicht direct zu verwerthen ist, wird

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 1074. — [2]) Lunge wandte Halbnormallösung an (1 cbcm = 0·0040 oder 0·1095 N_2O_3). — [3]) Chem. News 37, 45. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 436.

man denselben so verwerthen können, dass man durch Glühen Schwefeldioxyd und Sauerstoffgas daraus entwickelt und diese in die Kammer leitet, sollte man nicht vorziehen, durch Wechselzersetzung mit Kochsalz daraus Glaubersalz (schwefelsaures Natrium) und Chlorzink (für das Imprägniren von Eisenbahnschwellen) zu gewinnen. Parnell glüht Zinksulfat mit Schwefelzink, wodurch Zinkoxyd und Schwefeldioxyd entstehen:

$$3\,ZnSO_4 + ZnS = 4\,ZnO + 4\,SO_2.$$

Auch die Vorschläge, die Schwefelsäure auf ganz andere Weise zu fabriciren, als die übliche, nämlich ohne Bleikammern und ohne die Anwendung von Salpetersäure oder anderen Oxydationsstufen des Stickstoffs, sind bislang nur Vorschläge geblieben. Die bemerkenswerthesten oder interessantesten finden sich in dem Folgenden zusammengestellt.

Wird ein Gemisch von Schwefligsäuregas und atmosphärischer Luft (oder Sauerstoffgas) bei erhöhter Temperatur über Platinschwamm geleitet, oder über compactes Platin mit absolut reiner Oberfläche, so entsteht, wie wir schon früher sahen, Schwefelsäureanhydrid.

Philipps, welcher diese Wirkung des Platins entdeckte, hat sie zur fabrikmässigen Gewinnung von Schwefelsäure empfohlen. Man soll die durch Verbrennen von Schwefel, oder durch Rösten von Kiesen, erzeugte schweflige Säure, mit einem Ueberschusse von atmosphärischer Luft, mittelst eines Gebläses durch eine erhitzte Röhre leiten, worin sich Platinschwamm oder Kugeln aus feinem Platindraht befinden, und soll dann den mit dem Stickstoffgase der Luft gemengten Dampf der wasserfreien Schwefelsäure, um ihn zu verdichten, in einen stehenden hohen Cylinder von Blei treten lassen, der mit Kieselsteinen gefüllt ist, welche durch oben einfliessendes Wasser feucht erhalten werden. So schön sich diese Entstehungsweise der Schwefelsäure im Kleinen als Vorlesungsversuch macht (siehe wasserfreie Schwefelsäure), für die Praxis hat sie sich in dieser Form (vgl. dagegen S. 648) als unbrauchbar erwiesen, da das Platin bald unwirksam wird, in Folge der Ablagerung von erdigem Staube auf demselben, den die darüber geleiteten Gase mit sich führen.

Aehnlich dem Platin wirken manche zum schwachen Glühen erhitzte poröse Körper und Metalloxyde, so Bimsstein, Thon (Blondeau), Chromoxyd und Eisenoxyd (Schrötter), Kupferoxyd und besonders ein durch Fällen erhaltenes Gemenge von Kupferoxyd und Chromoxyd (Wöhler und Mahla). In der Schwefelsäurefabrik zu Oker am Harze hat man die Wirkung der erhitzten Metalloxyde zu verwerthen versucht, aber ohne Erfolg, sie ist zu langsam (Knocke [1]).

Schwefelsaures Blei, in Wasser gerührt, wird durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; es entstehen verdünnte Schwefelsäure und Schwefelblei ($PbSO_4 + H_2S = H_2SO_4 + PbS$). Auf diese Weise Schwefelsäure zu fabriciren, hat Keller empfohlen. Das resultirende Schwefelblei verwandelt sich bei vorsichtigem Rösten wieder in schwefelsaures Blei, das unter Wasser gemahlen und abermals durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird u. s. f. Für die erstmalige Zersetzung dient das schwefelsaure Blei, was als Abfallsproduct aus Färbereien und Druckereien zu erhalten ist, oder aber durch Rösten von Bleiglanz dargestelltes schwefelsaures Blei.

[1]) Dingl. polyt. Journ. **154**, 181.

Selbstverständlich muss das Schwefelwasserstoffgas auf billige, praktisch ausführbare Weise gewonnen werden (siehe oben). — Auf die Umsetzung von schwefelsaurem Calcium und Chlorblei zu schwefelsaurem Blei und Chlorcalcium ($CaSO_4 + PbCl_2 = CaCl_2 + PbSO_4$) und die Zerlegung des schwefelsauren Bleies durch Salzsäure in Schwefelsäurehydrat und Chlorblei ($PbSO_4 + 2\,HCl = PbCl_2 + H_2SO_4$) gründet sich v. Seckendorff's und Shank's Verfahren zur Schwefelsäurefabrikation. Sie lassen auf fein zertheilten, in vielem Wasser aufgerührten Gyps Chlorblei einwirken und zersetzen das entstandene schwefelsaure Blei durch Salzsäure von 21° B., die bei dem Sodaprocess in bedeutender Menge resultirt. Das Chlorblei wird dann wiederum zur Zerlegung von Gyps benutzt. Das höchst interessante Verfahren ist in England in grösserem Maassstabe versucht worden, man hat es indess aufgeben müssen wegen der Schwierigkeit, die Schwefelsäure vollständig vom Blei zu befreien. — Auf den ersten Blick weniger praktisch ist das von Margueritte vorgeschlagene Verfahren. Nach demselben wird phosphorsaures Blei durch Salzsäure zersetzt und so Chlorblei und eine Lösung von Phosphorsäure erhalten. Die Lösung, unter Zusatz von Gyps eingedampft, liefert eine Masse, welche bei Rothglühhitze Schwefelsäure ausgibt, mit Zurücklassung von phosphorsaurem Calcium. Die Schwefelsäure wird verdichtet, das phosphorsaure Calcium, nachdem es mit Wasser fein gemahlen ist, wird durch das Chlorblei zerlegt, nämlich in phosphorsaures Blei verwandelt, das dann wiederum mit Salzsäure behandelt wird u. s. w. — Hahner und später Macferlane haben vorgeschlagen, schweflige Säure unter Mitwirkung von Wasser durch Chlor in Schwefelsäure zu verwandeln, ein Process, der bekanntlich im Kleinen mit der grössten Leichtigkeit auszuführen ist ($SO_2 + 2\,H_2O + Cl_2 = H_2SO_4 + 2\,HCl$). Das Chlor wird aus Salzsäure durch Braunstein entwickelt und gleichzeitig mit der auf irgend eine Weise erzeugten schwefligen Säure und Wasser zusammengebracht, z. B. in Coaksthürmen. Es resultirt ein Gemenge von 1 Mol. Schwefelsäure und 2 Mol. Salzsäure, das ohne Weiteres zur Zersetzung des Kochsalzes für den Sodaprocess brauchbar ist, oder aus welchem man die Salzsäure abdestillirt, um reine Schwefelsäure zu erhalten.

Schliesslich ist noch des von Persoz empfohlenen Verfahrens der Schwefelsäurefabrikation zu gedenken, das sich dem üblichen Verfahren eng anschliesst, indem schweflige Säure durch Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt wird, das aber die Bleikammern entbehrlich zu machen und den Verlust an Salpetersäure vollständig zu beseitigen trachtet. Das Verfahren gründet sich darauf, dass beim Einleiten von Schwefligsäuregas in verdünnte heisse Salpetersäure Schwefelsäure entsteht unter Entwicklung von Stickoxydgas und dass das Stickoxyd beim Zusammentreffen mit Luft und Wasser verdünnte Salpetersäure gibt. Persoz leitet nun Schwefligsäuregas, das auf irgend eine Weise erzeugt ist, in hinreichend verdünnte, auf 100° C. erhitzte Salpetersäure und lässt das entweichende Stickoxydgas mit atmosphärischer Luft gemengt in den sogenannten Regenerator treten, einen stehenden Cylinder, der mit Coaksstücken gefüllt ist, über welche Wasser rieselt. Die in dem Regenerator entstandene verdünnte Salpetersäure sammelt sich in einem unter demselben stehenden Gefässe an und wird wieder zur Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure benutzt. Das Verfahren scheitert an dem Mangel an einem geeigneten, wider-

standsfähigen Materiale zu den Gefässen für den Process. Auch der von Verstraet[1]) gemachte Vorschlag, die Bleikammern durch ein System von Steinzeugballon ohne Boden, welche mit Coaks gefüllt und in Säulenform über einander gesetzt sind, zu ersetzen, hat sich keinen Eingang in die Praxis verschafft[2]).

Die englische Schwefelsäure des Handels ist, wie das Vitriolöl, eine etwas dickflüssige, farblose oder von hineingefallenen organischen Substanzen bräunlich gefärbte, ätzende, saure Flüssigkeit, welche von der Art und Weise ihrer Bereitung her sehr gewöhnlich mannigfaltige Verunreinigungen enthält, die ihrer Verwendung bisweilen störend in den Weg treten und von denen sie in solchem Falle vor dem Gebrauche befreit werden muss. Die Verunreinigungen, auf welche man besonders zu achten hat, sind, abgesehen von dem schwefelsauren Blei, das aus dem Blei der Kammern und Pfannen in dieselbe kommt und deshalb niemals fehlt, Untersalpetersäure oder salpetrige Säure (die Verbindung derselben mit Schwefelsäure, S. 657) und arsenige Säure, welche letztere von arsenhaltigen Kiesen oder Schwefel herrührt. Ausserdem können durch selenhaltige Kiese oder selenhaltige Erze kleine Mengen von Selen in die Säure gekommen sein, und es kann der Erzstaub, welcher beim Rösten der Erze mechanisch in die Kammern übergeführt ist, Veranlassung gegeben haben zur Entstehung kleiner Mengen von Metallsalzen.

In welcher Weise diese Verunreinigungen bei der Anwendung der englischen Schwefelsäure störend sind, mögen einige Beispiele zeigen. Das Vorkommen von Untersalpetersäure oder salpetriger Säure ist nachtheilig für die Verwendung der Säure zur Bereitung der Salzsäure, indem diese Säure dann chlorhaltig wird, und es ist schädlich bei dem Auflösen von Indigo in der Säure, weil der Farbstoff zerstört wird. Das Arsen geht in eine Menge von Präparaten ein, die mittelst der arsenhaltigen Schwefelsäure bereitet werden, so in die Salzsäure, die Phosphorsäure, die Weinsäure, in das *Sulfur praecipitatum*, das *Sulfur auratum* u. s. w., und eine solche Säure liefert mit Zink arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas. Auch das schwefelsaure Blei kann sich vielen Präparaten beimengen.

Die Verunreinigungen sind wie folgt zu ermitteln. Das schwefelsaure Blei gibt sich, wie schon gesagt, beim Verdünnen der Säure mit Wasser zu erkennen; es scheidet sich dabei aus. Noch sicherer ist es, die concentrirte Säure mit etwa ein Volumprocent concentrirter Salzsäure zu vermischen, wodurch eine Trübung hervorgerufen wird, die von Chlorblei herrührt (Bolley, Löwenthal).

Das Vorhandensein von Untersalpetersäure oder salpetriger Säure lässt sich auf verschiedene Weise darthun. Wird die Säure mit einem Tropfen Indigolösung blau gefärbt, so entfärbt sie sich beim Erhitzen, wenn diese Säuren des Stickstoffs zugegen sind. — Beim Verdünnen der

[1]) Chem. Centr. 1866, 154. — [2]) Andere dem beschriebenen ähnliche Verfahren sind noch angegeben von M'Dougal und Rowson, Hunt (Polyt. Centr. 1855, 40), Lardani (Dingl. polyt. J. **187**, 523), de Hemptinne (Dingl. polyt. J. **217**, 300, **224**, 298), Ward, Kuhlmann, Fournet.

Säure mit Wasser zeigt sich der Geruch nach sogenannten salpetrigen Dämpfen. — Uebergiesst man die Säure, concentrirt oder mit ein wenig Wasser verdünnt, mit einer Lösung von Eisenvitriol, so dass diese als gesonderte Schicht darüber steht, so wird die Lösung mehr oder weniger dunkelbraun gefärbt. Bei sehr geringem Gehalte an den Säuren des Stickstoffs entsteht an der Berührungsstelle der beiden Schichten eine röthliche Zone. — Brucin wird durch die Säure roth gefärbt. — Die schwach rothe verdünnte Lösung von übermangansaurem Kalium wird durch die mit etwa 6 Theilen Wasser verdünnte Säure entfärbt. — Jodkaliumhaltiger Stärkekleister wird durch die verdünnte Säure gebläut (vgl. S. 441). Die letzten beiden Reactionen beweisen, dass die vorhandenen Säuren des Stickstoffs wirklich Untersalpetersäure oder salpetrige Säure sind, dass die vorhergehenden Reactionen nicht durch Salpetersäure veranlasst werden. Man führt nämlich auch Salpetersäure unter den Verunreinigungen der englischen Schwefelsäure auf, sie kann aber wohl nicht vorkommen, da sie beim Eindampfen entweicht, auch von dem Blei der Pfannen zersetzt wird. Wohl aber entsteht Salpetersäure, wenn eine Schwefelsäure, welche salpetrige Säure oder Untersalpetersäure enthält, mit Wasser verdünnt wird.

Zur Prüfung der Säure auf Arsen kann das oben erwähnte Verhalten von Zink gegen arsenhaltige Schwefelsäure benutzt werden, dass nämlich dies Metall aus verdünnter arsenhaltiger Schwefelsäure arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelt. Vor Ausführung des Versuches muss man sich aber überzeugt haben, dass die Säure frei ist von Säuren des Stickstoffs, eventuell muss man sie von diesen befreien. Dies geschieht für unseren Zweck am besten dadurch, dass man der concentrirten Säure ein wenig schwefelsaures Ammonium zugibt und sie dann so lange erhitzt, bis die Reactionen auf salpetrige Säure u. s. w. nicht mehr erhalten werden. Die erkaltete Säure wird dann mit etwa 3 bis 4 Theilen Wasser verdünnt und in dem, Seite 111, Fig. 65 abgebildeten Apparate unter Anwendung von reinem, arsenfreiem Zink zur Entwicklung von Wasserstoffgas benutzt. Sobald die atmosphärische Luft aus der Gasentwicklungsflasche verdrängt ist, zündet man das Gas an und hält ein Porzellanschälchen horizontal in die Flamme. Ist Arsen in der Säure vorhanden, so entstehen schwarzbraune glänzende Flecken von Arsen (Arsenflecken) auf dem Porzellan. Höchst geringe Mengen von Arsen sind so nicht zu entdecken, man muss dann den Apparat anwenden, welcher bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zur Auffindung des Arsens benutzt wird (vergl. bei Arsen), das heisst, man muss das Wasserstoffgas durch eine glühende Röhre leiten. In der Verengerung dieser Röhre zeigt sich dann ein Arsenspiegel oder bräunlicher Anflug von Arsen, auch wenn nur leise Spuren von Arsen vorhanden sind (Verfahren von Berzelius und Marsh). — Erhitzt man die concentrirte Schwefelsäure mit einem Körnchen Zucker oder einem Stückchen Papier, bis die dadurch entstandene Färbung wieder verschwunden ist, vermischt man dann die erkaltete Säure mit etwas Salzsäure oder wirft man ein Stückchen Kochsalz in dieselbe und erhitzt sie nun in einer Retorte, so destillirt gleich anfangs in die Vorlage Chlorarsen, wenn die Säure Arsen enthält. Schwefelwasserstoffwasser in reichlicher Menge den übergegangenen wenigen Tropfen des Destillats zugesetzt, bringt dann einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen hervor. Das vorgängige Erhitzen mit Zucker oder Papier ist unerlässlich, weil das

Arsen in der Schwefelsäure meistens als Arsensäure vorkommt, welche bei der folgenden Destillation mit Salzsäure oder Kochsalz kein Chlorarsen gibt. Durch das Erhitzen mit Zucker oder Papier wird die Arsensäure von der sich entwickelnden schwefligen Säure in arsenige Säure verwandelt, aus welcher flüchtiges Chlorarsen ($AsCl_3$) entsteht. Das Erhitzen bis zur Entfärbung der Säure fortzusetzen, ist deshalb erforderlich, weil andernfalls schweflige Säure in das Destillat gelangt, welche sich mit Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt.

Wird durch verdünnte englische Schwefelsäure Schwefelwasserstoffgas geleitet und die Säure dann etwa 12 Stunden stehen gelassen, so enthält der entstandene dunkle Niederschlag ausser Schwefelblei auch Schwefelarsen und Schwefelkupfer, wenn Arsen und Kupfer in der Säure vorkommen. Der Niederschlag ist auf diese Metalle zu untersuchen (siehe Ausmittelung des Arsens). Auch Selen wird durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und die etwa vorhandenen Säuren des Stickstoffs werden dabei zersetzt. Man erkennt, dass die Schwefelsäure, welche in den Schwefelsäurefabriken der Behandlung mit Schwefelwasserstoff unterworfen worden ist, sich durch grössere Reinheit von der nicht mit Schwefelwasserstoff behandelten auszeichnen muss. Von Blei ist sie aber nicht frei, da sie beim Verdampfen in den Bleipfannen, nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff, wieder bleihaltig wird.

Gereinigte Schwefelsäure, rectificirte Schwefelsäure (*Acidum sulfuricum purum* s. *rectificatum*). — Durch Destillation lässt sich nicht ohne Weiteres aus der englischen Schwefelsäure eine reine Säure erhalten. Bei der Destillation bleiben zwar schwefelsaures Blei und die übrigen nicht flüchtigen Verunreinigungen der Säure zurück, aber die Nitroverbindungen der Schwefelsäure und die arsenige Säure gehen bei dem hohen Siedepunkte der Säure wenigstens theilweise mit über. Man muss deshalb, vor der Destillation, die Säuren des Stickstoffs beseitigen und entweder die arsenige Säure in Arsensäure verwandeln, welche nicht flüchtig ist, oder das Arsen aus der Säure vollständig fortschaffen.

Wenn die Prüfung der Säure das Vorhandensein von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure nachgewiesen hat, so kann die Säure das Arsen nur als Arsensäure enthalten, nicht als arsenige Säure. Man erhitzt in diesem Falle die Säure mit ein wenig schwefelsaurem Ammonium, um die Säuren des Stickstoffs zu zerstören (siehe oben); sie liefert dann bei der Destillation ein arsenfreies Destillat. Zeigte sich die Säure frei von salpetriger Säure u. s. w., so kann wenigstens ein Theil des Arsens als arsenige Säure vorhanden sein. Man erhitzt sie dann zunächst mit etwas Salpetersäure, um die arsenige Säure in Arsensäure zu verwandeln, dann mit schwefelsaurem Ammonium, um den Ueberschuss an Salpetersäure und salpetriger Säure zu zerstören, und nun erst destillirt man sie (Bussy und Buignet[1]). — Blondlot hält die Benutzung von schwefelsaurem Ammonium zur Beseitigung der Säuren des Stickstoffs für bedenklich, weil ein

[1]) Ann. Chem. Pharm. **70**, 249; J. pr. Chem. **42**, 444; Chem. Centr. 1864, 598; Wagner's Jahresber. 1864, 158. In letzteren beiden sind die Arbeiten über Reinigung der Schwefelsäure zusammengestellt.

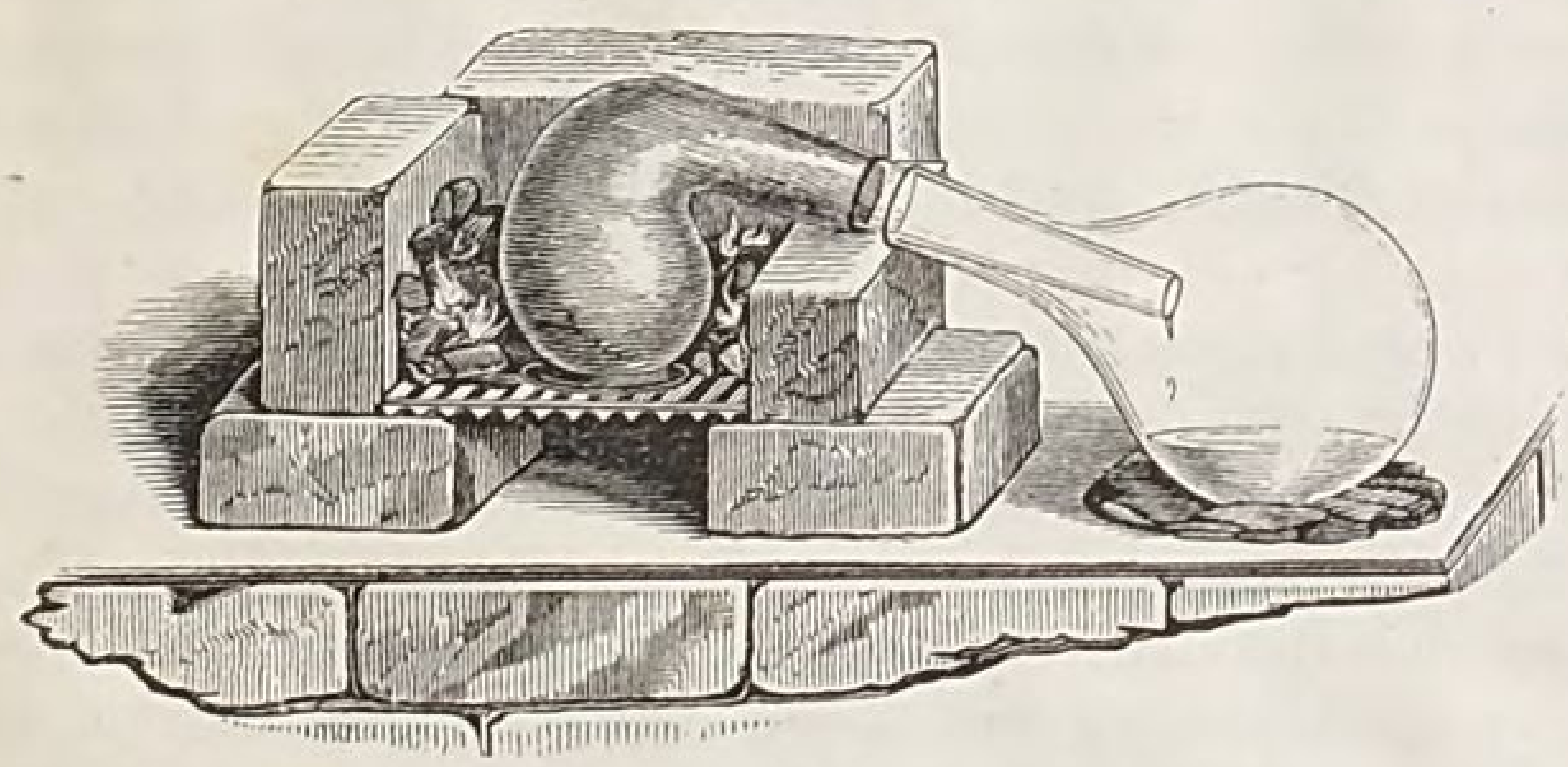
Ueberschuss desoxydirend auf die Arsensäure wirken könne. Er empfiehlt, die Säure in einer Porzellanschale mit etwas Braunstein zu erhitzen, um salpetrige Säure oder Untersalpetersäure in Salpetersäure zu verwandeln, welche weggeht, sie dann zu destilliren. Bussy und Buignet haben aber durch directen Versuch ermittelt, dass schwefelsaures Ammonium die fragliche Wirkung auf Arsensäure nicht hat. — Um für jeden Fall gesichert zu sein, empfiehlt Lyte, die Säure mit etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ Procent Oxalsäure auf 110° C. unter Umrühren zu erhitzen, bis das Aufschäumen, was von der Zersetzung der Oxalsäure und der Säuren des Stickstoffs herrührt, aufgehört hat, nach dem Abkühlen auf 100° C. ihr gepulvertes zweifach chromsaures Kalium, oder eine Lösung des Salzes in Schwefelsäure, so lange zuzusetzen, bis die anfangs sich zeigende grüne Färbung in die gelbgrüne übergegangen ist, und sie dann zu destilliren. Die Chromsäure des chromsauren Kaliums zersetzt zunächst die überschüssig angewandte Oxalsäure, es entstehen Chromoxyd und Kohlensäure, dann verwandelt sie die arsenige Säure in Arsensäure. Man kommt zu demselben Resultate und sicherer, wenn man Papier oder Holz oder Zucker anstatt der Oxalsäure nimmt, die concentrirte Säure damit erhitzt, wie es oben angegeben ist. Es ist hierbei nicht nöthig, das Erhitzen bis zur gänzlichen Entfärbung der Säure fortzusetzen, die Chromsäure beseitigt die Färbung sehr rasch. Schwefelsaures Ammonium darf nicht genommen werden, weil bei der Einwirkung von Chromsäure auf das Ammonium des Salzes Salpetersäure entsteht.

Die Destillation der concentrirten Schwefelsäure aus einem Sandbade ist wegen des hohen Siedepunktes eine schwierige Operation. Die Grösse der Retorte muss der Tiefe der Capelle angemessen sein, denn ist die Sandschicht unter derselben zu dick, so vermag man selbst beim heftigsten Feuer nicht die Säure zum Destilliren zu bringen. Grosse Mengen der Säure zu destilliren ist nicht rathsam, weil grosse Retorten meistens dünn im Glase sind. Aber wenn auch die Capelle für weniger grosse Retorten eine passende Grösse hat, so macht doch noch der Umstand die Destillation sehr misslich und auch gefährlich, dass sich während derselben schwefelsaures Blei, auch wohl schwefelsaures Eisen ausscheidet, welche heftiges Stossen veranlassen. Zahlreiche Rathschläge zur Beseitigung des Stosses finden sich. Gay-Lussac empfiehlt, Spiralen von Platindraht, Lembert splittrige Stücken von Quarz in die Retorte zu geben. Sehr wirksam soll sich ein starker Platindraht oder auch Glasstab zeigen, der in der Retorte über die Säure hervorragt. Auch hat man vorgeschlagen, zu der Säure in die Retorte $^1/_7$ bis $^1/_5$ des Gewichtes schwefelsaures Kalium zu geben; der Rückstand in der Retorte kann für denselben Zweck immer wieder benutzt werden; man destillirt selbstverständlich nur so viel ab, dass saures schwefelsaures Kalium zurückbleibt.

Es war Berzelius, welcher zuerst erkannte, dass die Destillation der Säure ohne Stossen vor sich geht, selbst wenn die Ausscheidung von schwefelsaurem Blei und schwefelsaurem Eisen stattfindet, sobald nur das Erhitzen der Retorte so bewerkstelligt wird, dass das Sieden nicht vom Boden der Retorte, sondern von den Seitenwänden ab erfolgt. Man hat im Laufe der Zeit diesem Principe auf verschiedene Weise Genüge zu leisten gesucht. Duflos empfiehlt eine Capelle, deren Boden aufruht, deren Seitenwände nur vom Feuer bestrichen werden; Neese bringt unter die Re-

torte eine zollhohe Lage Asche (als schlechter Wärmeleiter) und umschüttet dann die Retorte ganz mit Sand. Mag auch auf diese Weise der fragliche Zweck erreicht werden, immerhin erfordert die Destillation aus der Capelle und dem Sandbade einen sehr bedeutenden Aufwand an Heizmaterial, und ist die Wölbung der Retorte nicht mit Sand umgeben, so muss man sie sehr sorgfältig gegen kalten Luftzug wahren.

Fig. 250.



Mit der grössten Leichtigkeit lässt sich die Destillation der Säure aus einer beschlagenen Retorte über freiem Feuer ausführen, wie es aus Fig. 250 ersichtlich ist. Die Retorte liegt in einem, ihrer Grösse angemessenen, aus einem Roste und Ziegelsteinen construirten Feuerloche. Als Unterlage dient ein umgekehrter Schmelztiegeldeckel von passender Grösse, welcher sie hinreichend fest liegend erhält und welcher die directe Erhitzung ihres Bodens verhindert. Der Hals der Vorlage muss so weit und so kurz sein, dass der Hals der Retorte bis in den Bauch der Vorlage hineintritt, damit die übergehenden Dämpfe nicht den Hals der Vorlage treffen und die Tropfen der verdichteten Säure nicht auf das Glas, sondern in die schon übergegangene Säure fallen. Den vorderen Theil des Halses der Retorte sprengt man ab, wenn er dick im Glase ist, er springt sonst während der Destillation ab. Um die Berührung der Vorlage mit dem heissen Retortenhalse zu verhüten, steckt man zwischen Retorte und Vorlage einen Streifen faserigen Asbests. Die Destillation geht bei einem verhältnissmässig sehr geringen Aufwande an Kohlen rasch und ruhig vor sich und bietet nicht die mindeste Schwierigkeit und Gefahr. Der Beschlag [1]), welcher sich, wie man sieht, bis auf einen Theil des Halses der Retorte erstreckt, nämlich soweit wie dieser von der Feuerluft getroffen wird, verhindert die Verdichtung der Dämpfe in der Wölbung der Retorte und schützt dieselbe vor der Gefahr, welche kalter Luftzug bringen kann. Man regelt das Feuer so, dass sich die Dämpfe vollständig verdichten, keine Dämpfe entweichen. Abkühlung der Vorlage durch auffliessendes Wasser ist mit grosser Vorsicht zu bewerkstelligen, nämlich so, dass Spritzen des Wassers nicht stattfindet, und dass nicht der Hals der Vorlage von dem Wasser getroffen wird. Man kann die Vorlage in eine Schale mit kaltem Wasser legen.

Die Destillation wird in der Retorte begreiflich nicht bis zur Trockne fortgesetzt, sondern man lässt etwa $^1/_6$ der Säure zurück. Die erhaltene Säure ist dann etwas schwächer als die angewandte Säure, weil diese bei der Destillation zuerst eine wasserreichere Säure ausgibt. Wechselt man

[1]) Ueber das Beschlagen der Retorten siehe die Anmerkung auf Seite 14.

die Vorlage, nachdem etwa $^1/_8$ übergegangen ist, so hat das nun folgende Destillat ungefähr dieselbe Concentration wie die angewandte Säure, nämlich das specif. Gewicht 1·830; wechselt man aber die Vorlage erst, nachdem ungefähr $^1/_6$ bis $^1/_5$ der Säure abdestillirt ist, so erhält man eine Säure, welche nahezu aus dem Hydrate: H_2SO_4 besteht. Für die meisten Verwendungen der reinen Säure ist aber die ohne Wechsel der Vorlage erhaltene Säure concentrirt genug, und in der Regel muss sie noch verdünnt werden.

Wenn auch bei der Destillation einer Schwefelsäure, in welcher Arsen als Arsensäure vorhanden ist, keine Spur der letzteren sich verflüchtigt, so ist doch die Gefahr nicht ausgeschlossen, dass das Destillat mit Arsen, wenn auch nur einer Spur, verunreinigt werde durch übergespritzte oder übergerissene Tröpfchen des Inhalts der Retorte. Von diesem Gesichtspunkte aus erscheint es gerathener, das Arsen vor der Destillation zu entfernen. Dies kann durch Schwefelwasserstoff geschehen, der zunächst die Arsensäure zu arseniger Säure desoxydirt und sich dann mit letzterer umsetzt zu Wasser und unlöslichem Schwefelarsen ($As_2O_5 + 2H_2S = As_2O_3 + 2H_2O + 2S$; dann $As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O$). Man leitet durch die mit 3 bis 4 Theilen Wasser verdünnte Säure anhaltend Schwefelwasserstoffgas und lässt sie bedeckt etwa 24 Stunden an einem warmen Orte stehen. Hierauf wiederholt man das Einleiten des Gases. Nach abermaligen 24 Stunden ist das Arsen als Schwefelarsen gefällt, und da mit ihm zugleich das Blei, eventuell das Kupfer und Selen durch Schwefelwasserstoff gefällt sind, und die Säuren des Stickstoffs zersetzt wurden, so ist eine auf diese Weise behandelte Säure als eine schon sehr reine Säure zu betrachten. Nachdem sie durch Filtriren von dem Niederschlage getrennt ist, wird sie in einer Porzellanschale eingedampft. Sie lässt sich in dieser ohne Verlust auf das specifische Gewicht 1·74 bringen; bei weiterem Verdampfen entweichen Säuredämpfe, die an der Luft schwere weisse Nebel bilden. Man muss sie dann in eine Retorte bringen, noch weiter concentriren, und nach gewechselter Vorlage schliesslich destilliren. Die Destillation wird wieder am bequemsten aus einer beschlagenen Retorte über freiem Feuer ausgeführt, ungeachtet bei der Destillation aus dem Sandbade ein Stossen nicht stattfindet, da die Ursache des Stossens, das schwefelsaure Blei, fehlt. — Anstatt Schwefelwasserstoffgas durch die verdünnte Säure zu leiten, hat man vorgeschlagen, Schwefelbaryum derselben zuzusetzen, aus welchem durch die Säure Schwefelwasserstoff entwickelt wird, indem gleichzeitig schwefelsaures Baryum niederfällt. Es ist aber bequemer, Schwefelwasserstoffgas auf üblichem Wege zu entwickeln, als Schwefelbaryum zu dessen Entwicklung zu bereiten.

In der zweiten Auflage des Lehrbuchs hatte Otto, wo von dem Auftreten des Chlorarsens bei der Zersetzung von Kochsalz durch arsenhaltige Schwefelsäure die Rede war, geäussert, dass sich auf dieses Verhalten vielleicht ein Verfahren der Reinigung der Schwefelsäure von Arsen gründen lasse. Buchner hat diese Vermuthung bestätigt. Wenn man Schwefelsäure, welche arsenige Säure enthält, mit etwas Salzsäure vermischt, oder ihr etwas Kochsalz zugibt, und sie dann erhitzt, so geht alles Arsen als Chlorarsen weg ($As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O$). Bei Anwendung einer Schale oder eines Kolbens muss die Operation selbstverständlich da ausgeführt werden, wo die giftigen Dämpfe abziehen ohne zu schaden,

oder aber man muss eine Retorte anwenden. Buchner lässt Salzsäuregas durch die erhitzte Säure leiten, was umständlicher ist und wohl auch weniger sicher zum Ziele führt. Unerlässlich ist es, dass die Schwefelsäure das Arsen als arsenige Säure enthalte, wie sich aus dem ergibt, was oben gesagt wurde. Der Antheil des Arsens, welcher als Arsensäure vorhanden ist, wird nicht entfernt. Die auf diese Weise zu reinigende englische Schwefelsäure muss deshalb jedenfalls zuvor mit etwas Papier, Holz oder Zucker erhitzt werden, um die Arsensäure zu arseniger Säure zu desoxydiren und die Säuren des Stickstoffs zu beseitigen, wenn sie zugegen sein sollten. Nach der Behandlung mit Salzsäure oder Kochsalz wird sie dann der Destillation unterworfen, wobei es nur zweckmässig sein kann, etwas zweifach chromsaures Kalium zuzusetzen.

Hayes[1]) hat vorgeschlagen, die von Salzsäure und Untersalpetersäure befreite Schwefelsäure durch Krystallisation zu reinigen. Die auf 1·78 abgedampfte und mit etwas Bleioxyd versetzte Säure wird in Bleigefässen bis — 18^0 abgekühlt, die Mutterlauge von dem sich in schiefen vierseitigen Prismen ausscheidenden Hydrat SO_4H_2, H_2O (Tetrahydroxylschwefelsäure, siehe dieselbe) abgegossen, und diese durch Waschen mit reiner Säure von anhaftender Arsensäure, Eisenoxyd und Bleioxyd befreit.

Es ist wohl kaum erforderlich, darauf aufmerksam zu machen, dass man für die meisten Verwendungen der Schwefelsäure nicht nöthig hat, die auf die eine oder andere Weise gereinigte englische Schwefelsäure der Destillation zu unterwerfen, und dass man dann das einfachste Reinigungsverfahren befolgt, welches dem Zwecke genügt. An einigen Beispielen mag dies verdeutlicht werden. Für die Darstellung reiner Salzsäure bedarf man einer von Arsen und den Säuren des Stickstoffs freien concentrirten Schwefelsäure. Man erhält sie am einfachsten, indem man das Arsen als Chlorarsen verjagt, wie es oben beschrieben ist. Die Säure ist dann nicht frei von Blei, aber dies schadet für den fraglichen Process nicht. Zur Fällung von *Sulfur auratum* wird eine verdünnte Schwefelsäure verlangt, die frei ist, nicht allein von Arsen, sondern von allen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen. Man verdünnt deshalb die englische Schwefelsäure und behandelt sie, wie oben beschrieben, mit Schwefelwasserstoffgas. Filtrirt, ist sie dann ohne Weiteres zu dem Zwecke brauchbar. Im Allgemeinen wird man daher das Arsen als Chlorarsen verdampfen, wenn concentrirte Säure verlangt wird und der Gehalt an schwefelsaurem Blei nicht schadet, man wird Schwefelwasserstoff zur Entfernung des Arsens benutzen, wenn die Säure verdünnt in Anwendung kommt und auch das Blei fortgeschafft werden muss.

Das reine Schwefelsäurehydrat H_2SO_4 bildet eine farblose, sehr dicke Flüssigkeit von 1·854 specif. Gewicht bei 0^0, 1·842 bei 12^0, 1·834 bei 24^0 verglichen mit dem specifischen Gewichte des Wassers bei derselben Temperatur. Nach Kolb[2]) ist das specifische Gewicht bei 0^0 1·857. Bei niederer Temperatur erstarrt sie nach Marignac[3]) zu grossen prismatischen Krystallen. Man erhält diese am einfachsten in der Weise, dass man ge-

[1]) Dingl. polyt. Journ. **110**, 104.

[2]) Dingl. polyt. Journ. **209**, 268. Die Säure war durch Zusatz von SO_3 zu concentrirter Schwefelsäure und Erhitzen auf 200^0 dargestellt. Die Analyse ergab 99·95 Proc. H_2SO_4. [3]) Chem. Centr. 1854, 161.

wöhnliche rauchende Schwefelsäure, die nur wenig wasserfreie Säure enthält, auf ungefähr 0^0 abkühlt, ebenso aus jeder Säure, welche beim Erhitzen der rauchenden und englischen Säure zurückbleibt, also aus jeder Säure, die nur wenig von der Zusammensetzung H_2SO_4 abweicht. Der Schmelzpunkt der Krystalle des Hydrats liegt bei $10{\cdot}5^0$, aber das geschmolzene Hydrat hat in hohem Grade die Eigenschaft, unter dieser Temperatur flüssig zu bleiben. Selbst Schütteln leitet dann die Krystallisation nicht ein, aber ein Krystall bringt das flüssige Hydrat zum Erstarren, wobei sich die Temperatur auf $10{\cdot}5^0$ erhebt. Das Vorhandensein einer kleinen Menge wasserfreier Säure befördert das Erstarren, eine grössere Menge hindert es. Eine kleine Menge Wasser erniedrigt den Erstarrungspunkt auf 0^0.

An der Luft raucht das Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aber schon bei 30 bis 40^0 zeigen sich Nebel. Es fängt bei ungefähr 290^0 zu sieden an, giebt dabei, wie schon oben erwähnt, wasserfreie Säure aus (höchstens 3 Procent), der Siedepunkt steigt rasch auf 338^0 (Marignac) und der Rückstand besteht jetzt aus einer Säure von $1^1/_{12}$ Mol. Wassergehalt. Nach Dalton ist der Siedepunkt 326^0, nach Jacqelain 310^0 und nach Pfaundler und Pölt 315 bis 317^0.

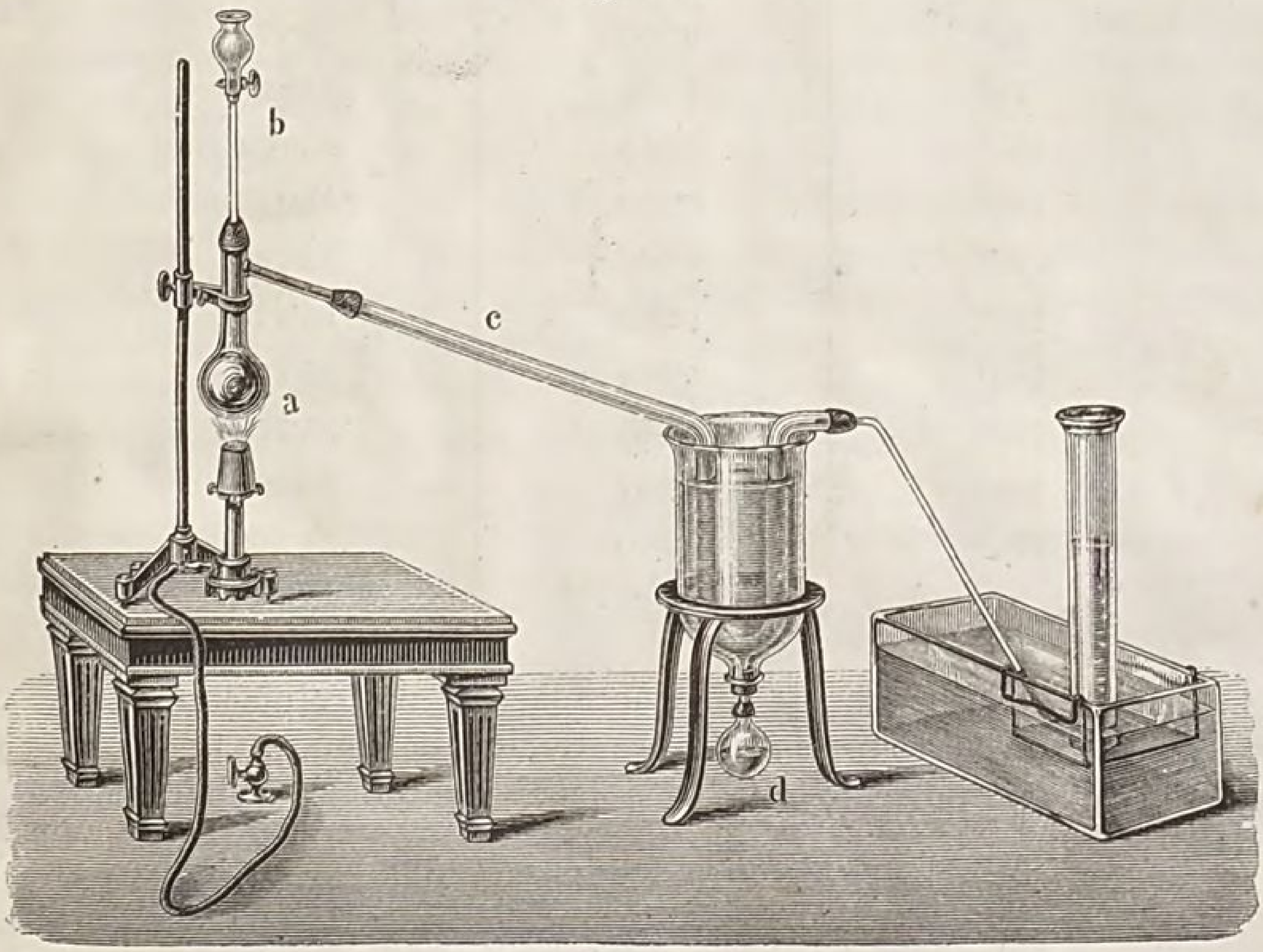
Auch bei verstärktem oder vermindertem Druck destillirt das Hydrat $SO_4H_2 + {}^1/_{12}H_2O$ fast unverändert, nur wird bei vermindertem Drucke etwas Wasser, bei verstärktem Drucke etwas Schwefelsäureanhydrid abgegeben. W. Dittmar[1]), der hierüber Versuche ausführte, glaubt aber trotzdem nicht, dass das Hydrat als eine wirkliche chemische Verbindung aufzufassen sei. Wenn man nach Pfaundler und Pölt[2]) durch Schwefelsäuren von verschiedener Concentration bei constanter Temperatur einen trocknen Luftstrom hindurchleitet, bis die Zusammensetzung des Rückstandes sich nicht mehr ändert, so ist bei der betreffenden Temperatur t dessen Procentgehalt an Monohydrat $= 100 - 0{\cdot}005\,t$. Beim Siedepunkt 315 bis 317^0 wird also ebenfalls eine Säure $SO_4H_2 + {}^1/_{12}H_2O$ (berechnet 98·42, gefunden 98·45) zurückbleiben. Man sieht also, dass hier ganz ähnliche Verhältnisse wie bei der wässerigen Salzsäure herrschen (vergl. S. 320).

Wird Schwefelsäure über ihren Siedepunkt erhitzt, so zerfällt sie vollständig in Schwefelsäureanhydrid und Wasser. Nach Deville und Troost[3]) hat der Dampf bei 440^0 die Dampfdichte 1·74 oder das Volumgewicht 25, während für ein Gemisch gleicher Raumtheile Wasserdampf und Schwefelsäureanhydrid sich das Volumgewicht $\frac{17{\cdot}96 + 79{\cdot}86}{4} = 24{\cdot}45$ berechnet. Die Versuche von Wanklyn und Robinson[4]) gaben ein gleiches Resultat. Dieselben erhitzten concentrirte Schwefelsäure in einem Luftstrome, welcher durch einen über den Kolben mit Schwefelsäuredampf gestülpten tubulirten Kolben geleitet wurde. Eine Schwefelsäure, welche aus 95 Thln. SO_4H_2 und 5 Thln. H_2O bestand, hinterliess bei einstündiger Diffusion einen Rückstand von 60 Proc. Monohydrat und 40 Proc. Anhydrid, eine Säure, welche auf 99 Thle. Monohydrat 1 Thl. Wasser enthielt, nach kürzerer Diffusion 75 Proc. Hydrat und 25 Proc. Anhydrid. Bei noch höherer Temperatur zerfällt das gebildete Schwefelsäureanhydrid

[1]) Zeitschr. Chem. 1870, 1. [2]) Zeitschr. Chem. **13**, 66. [3]) Compt. rend. **56**, 891. [4]) Lond. Roy. Soc. Proc. **12**, 507; Compt. rend. **56**, 547.

weiter in Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Hofmann hat folgenden Apparat, Fig. 251, zur Demonstration dieser Zersetzung angegeben. Aus dem Scheidetrichter *b* lässt man concentrirte Schwefelsäure in das mit Bimssteinstückchen gefüllte und zum Glühen erhitzte Kölbchen *a* fliessen,

Fig. 251.



leitet die entweichenden Gase durch ein U-förmiges, mit Wasser gekühltes Rohr, um die unzersetzte Schwefelsäure zurückzuhalten, und fängt sie dann über Natronlauge in einem Glascylinder auf. Dieser füllt sich dann mit reinem Sauerstoff, da die schweflige Säure von der Natronlauge absorbirt wird.

Die latente Verflüchtigungswärme der Schwefelsäure ist nach Marignac[1]) 297 bis 342 Wärmeeinheiten für 1 g. Die Schmelzwärme des festen Hydrats ist nach Berthelot[2]) 860 Wärmeeinheiten. Die Bildungswärme des Hydrats aus Anhydrid und Wasser beträgt nach Thomsen[3]) pro Molecül 21 320 Wärmeeinheiten, diejenige aus Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff (S, O_4, H_2) 192 910 und diejenige von verdünnter Schwefelsäure aus den Elementen (S, O_4, H_2, aq.) 210 760 Wärmeeinheiten. Die Wärmecapacität und Molecularwärme der Schwefelsäure ist von L. Pfaundler[4]) für verschiedene Temperaturintervalle bestimmt. Er fand:

[1]) Compt. rend. **67**, 877. [2]) Compt. rend. **78**, 716. [3]) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1873, 1533. [4]) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1870, 798; vergl. Wien. Akad. Ann. 1867, 151.

Temperaturintervall von 22° bis	Wärmecapacität	Molecularwärme
80°	0·355	34·790
90°	0·356	34·888
100°	0·358	35·084
110°	0·359	35·182
120°	0·360	35·280
130°	0·362	35·476
140°	0·364	35·672
150°	0·365	35·770
160°	0·367	35·966
170°	0·370	36·260

C. Marignac[1]) hat die Wärmecapacität und Molecularwärme für Schwefelsäure von verschiedener Concentration bestimmt. Bedeutet n die Anzahl der Wassermolecüle auf 1 Molecül Schwefelsäurehydrat, so ergab sich:

n	Wärmecapacität zwischen 16 und 20°	Molecularwärme.	
		beobachtet	berechnet
0	0·3315	32·5	
5	0·5764	108·4	108·4
10	0·7212	200·5	205·5
15	0·7919	291·4	290·2
25	0·8537	468	468
50	0·9155	914	914
100	0·9545	1812	1812
200	0·9747	3604	3610
400	0·9878	7209	7207

Die neben der beobachteten angegebene berechnete Molecularwärme ergibt sich nach der Formel:

$$C = 18\,n + 8{\cdot}58 + \frac{334{\cdot}8}{n} - \frac{2882}{n^2} + \frac{7262}{n^3}.$$

[1]) N. Arch. ph. nat. **39**, 217.

Das Refractionsäquivalent der Schwefelsäure ist nach Gladstone[1]) = 22·45. Van der Willigen[2]) hat die Brechungsindices und das Dispersionsvermögen der Mischungen von Schwefelsäure und Wasser bestimmt. Der Brechungsindex wächst mit dem Schwefelsäuregehalt und das Spectrum wächst mit diesem. Es besteht aber für beide ein Maximum, welches nicht mit dem Maximum des Schwefelsäuregehaltes zusammenfällt. Das Maximum des Brechungsindex entspricht nahezu dem Schwefelsäurehydrat $SO_4H_2 + H_2O$, das der Breite des Spectrums einem Procentgehalt von 81·41 SO_4H_2.

Die Schwefelsäure ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Es tritt dabei eine sehr bedeutende Wärmeentwickelung und Contraction ein und zwar werden bei einer sehr grossen Menge von Wasser (1600 Mol.) pro Molecül H_2SO_4 nach Thomsen[3]) 17 850 Wärmeeinheiten entwickelt. Die bei verschiedenen Mengen von Wasser entwickelten Wärmemengen sind von einer Reihe Forschern, wie Hess[4]), Abria[4]), Graham[4]), Favre und Silbermann[5]), Favre und Quaillard[6]), Thomsen[7]), Pfaundler[8]) bestimmt; wir geben hier die aus den neuesten Untersuchungen von Thomsen[9]) hervorgegangenen Zahlen.

1 Mol. H_2SO_4 entwickelt mit *a* Mol. H_2O:

a	gefunden	berechnet
1	6272	6288
2	9364	9320
3	11108	11104
5	13082	13112
9	14940	14910
19	16248	16388
49	16676	17336
99	16850	17828
199	17056	17828
399	17304	17912
799	17632	17980
1599	17848	17980
∞	—	17994

Die in dieser Tabelle unter „berechnet“ angegebenen Zahlen leiten sich aus der Formel

1) Phil. Mag. [4] 36, 311. — 2) Arch. néerland. 3, 122. — 3) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 710. — 4) Ann. Chem. Pharm. 76, 160. Jahresber. f. Chem. 1850, 31. — 5) Compt. rend. 24, 1081. — 6) Compt. rend. 50, 1150. — 7) Pogg. Ann. 88, 349. — 8) Jahresber. f. Chem. 1869, 122. — 9) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 496.

$$R_a = \frac{a}{a + 1{\cdot}8615}\,17\,994$$

ab, worin R_a die bei einer Anzahl von Molecülen Wasser $= a$ entwickelte Wärmemenge bedeutet. Setzt man darin $a = \infty$, so wird $R_a = 17\,994$ [1]). Das erste Molecül Wasser entwickelt etwa ein Drittel und die zwei ersten zusammen die Hälfte der überhaupt zu entwickelnden Wärmemenge.

Bringt man concentrirte Schwefelsäure mit Schnee oder Eis zusammen, so veranlasst das chemische Vereinigungsstreben der Säure zu Wasser ein sehr rasches Schmelzen derselben. Bei diesem Schmelzen wird Wärme latent, bei der Vereinigung der Säure mit Wasser wird aber Wärme frei; es hängt nun von dem Verhältnisse der Säure zum Schnee oder Eis ab, ob die latentwerdende Wärme die freiwerdende überwiegt oder umgekehrt. Mischt man rasch 1 Thl. Säure mit 4 Thln. gestossenem Eis, so sinkt das Thermometer auf — 20⁰, nimmt man auf 1 Thl. Eis 4 Thle. Säure, so erhebt sich die Temperatur bis an 100⁰ (Regnault).

Nach Berthelot [2]) absorbirt 1 Mol. H_2SO_4 beim Mischen mit 18 Mol. festem Wasser 8050 Calorien und erzeugt vom Ausgangspunkt 0⁰ eine Temperatur von — 23·7⁰.

Das specifische Gewicht wässeriger Lösungen von Schwefelsäure ist von vielen Forschern, wie Vauquelin [3]), Darcet [4]), Dalton [5]), Ure [6]), Bineau [7]) bestimmt. Wir geben hier die Tabelle von Bineau und die neueste aus den Versuchen von J. Kolb [8]) berechnete.

1) Es ergibt sich dies leicht, wenn man im Zähler und Nenner durch a dividirt:

$$R_a = \frac{1}{1 + \frac{1{\cdot}8615}{a}}\,17\,994.$$

Bei $a = \infty$ wird $\frac{1{\cdot}8615}{a} = 0$, also der ganze Ausdruck $= 17\,994$.

2) Compt. rend. **78**, 1173. — 3) Ann. Chim. Phys. **76**, 260. — 4) Ann. Chim. Phys. [2] **1**, 198. — 5) N. Syst. **2**, 210. — 6) Schweigg. Journ. **35**, 444. — 7) Ann. Chim. Phys. [3] **26**, 124; Ann. Chem. Pharm. **72**, 227. — 8) Dingl. polyt. Journ. **209**, 268.

Tabelle von Bineau[1])
über den Procentgehalt der wasserhaltigen Schwefelsäure an Säurehydrat und wasserfreier Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten.

Grade Baumé	Specif. Gew.	Bei 0⁰ Procente		Bei 15⁰ Procente	
		H_2SO_4	SO_3	H_2SO_4	SO_3
5	1·036	5·1	4·2	5·4	4·5
10	1·075	10·3	8·4	10·9	8·9
15	1·116	15·5	12·7	16·3	13·3
20	1·161	21·2	17·3	22·4	18·3
25	1·209	27·2	22·2	28·3	23·1
30	1·262	33·6	27·4	34·8	28·4
33	1·296	37·6	30·7	38·9	31·8
35	1·320	40·4	33·0	41·6	34·0
36	1·332	41·7	34·1	43·0	35·1
37	1·345	43·1	35·2	44·3	36·2
38	1·357	44·5	36·3	44·5	37·2
39	1·370	45·9	37·5	46·9	38·3
40	1·383	47·3	38·6	48·4	39·5
41	1·397	48·7	39·7	49·9	40·7
42	1·410	50·0	40·8	51·2	41·8
43	1·424	51·4	41·9	52·5	42·9
44	1·438	52·8	43·1	54·0	44·1
45	1·453	54·3	44·3	55·4	45·5
46	1·468	55·7	45·5	56·9	46·4
47	1·483	57·1	46·6	58·2	47·5
48	1·498	58·5	47·8	59·6	48·7
49	1·514	60·0	49·0	61·1	50·0
50	1·530	61·4	50·1	62·6	51·1
51	1·546	62·9	51·3	63·9	52·2
52	1·563	64·4	52·6	65·4	53·4
53	1·580	65·9	53·8	66·9	54·6
54	1·597	67·4	55·0	68·4	55·8
55	1·615	68·9	56·2	70·0	57·1
56	1·634	70·5	57·5	71·6	58·4

[1]) Ann. chim. phys. (3) 26, 124; Ann. Chem. Pharm. 72, 227.

Grade Baumé	Specif. Gew.	Bei 0⁰ Procente		Bei 15⁰ Procente	
		H_2SO_4	SO_3	H_2SO_4	SO_3
57	1·652	72·1	58·8	73·2	59·7
58	1·671	73·6	60·1	74·7	61·0
59	1·691	75·2	61·4	76·3	62·3
60	1·711	76·9	62·8	78·0	63·6
61	1·732	78·6	64·2	79·8	65·1
62	1·753	80·4	65·7	81·7	66·7
63	1·774	82·4	67·2	83·9	68·5
64	1·796	84·6	69·0	86·3	70·4
65	1·819	87·4	71·3	89·5	73·0
65·5	1·830	89·1	72·2	91·8	74·9
65·8	1·837	90·4	73·8	94·5	77·1
66·0	1·842	91·3	74·5	100·0	81·6
66·2	1·846	92·5	75·5		
66·4	1·852	95·0	77·5		
66·6	1·857	100·0	81·6		

Um das specifische Gewicht bei einer Temperatur von 0⁰ zu erhalten, muss man das bei t^0 gefundene specifische Gewicht nach Bineau mit $\frac{144·38}{144·38 - t}$ multipliciren. Auch kann man sich dazu der folgenden Tabelle bedienen:

Specifisches Gewicht der Säure bei 0⁰.	Abnahme des specifischen Gewichtes bei einer Temperaturerhöhung von 10⁰.
1·04	0·002
1·07	0·003
1·10	0·004
1·15	0·005
1·20	0·006
1·30	0·007
1·45	0·008
1·70	0·009
1·85	0·0096

Tabelle von Kolb. Temperatur von 15^0.

Grade nach Baumé.	Dichtigkeit.	100 Gewichtsthle. enthalten				1 l enthält in kg			
		wasserfreie Säure.	H_2SO_4.	Säure von 60^0.	Säure von 53^0.	wasserfreie Säure.	H_2SO_4.	Säure von 60^0.	Säure von 53^0.
0	1·000	0·7	0·9	1·2	1·3	0·007	0·009	0·012	0·013
1	1·007	1·5	1·9	2·4	2·8	0·015	0·019	0·024	0·028
2	1·014	2·3	2·8	3·6	4·2	0·023	0·028	0·036	0·042
3	1·022	3·1	3·8	4·9	5·7	0·032	0·039	0·050	0·058
4	1·029	3·9	4·8	6·1	7·2	0·040	0·049	0·063	0·074
5	1·037	4·7	5·8	7·4	8·7	0·049	0·060	0·077	0·090
6	1·045	5·6	6·8	8·7	10·2	0·059	0·071	0·091	0·107
7	1·052	6·4	7·8	10·0	11·7	0·067	0·082	0·105	0·123
8	1·060	7·2	8·8	11·3	13·1	0·076	0·093	0·120	0·139
9	1·067	8·0	9·8	12·6	14·6	0·085	0·105	0·134	0·156
10	1·075	8·8	10·8	13·8	16·1	0·095	0·116	0·148	0·173
11	1·083	9·7	11·9	15·2	17·8	0·105	0·129	0·165	0·193
12	1·091	10·6	13·0	16·7	19·4	0·116	0·142	0·182	0·211
13	1·100	11·5	14·1	18·1	21·0	0·126	0·155	0·199	0·231
14	1·108	12·4	15·2	19·5	22·7	0·137	0·168	0·216	0·251
15	1·116	13·2	16·2	20·7	24·2	0·147	0·181	0·231	0·270
16	1·125	14·1	17·3	22·2	25·8	0·159	0·195	0·250	0·290
17	1·134	15·1	18·5	23·7	27·6	0·172	0·210	0·269	0·313
18	1·142	16·0	19·6	25·1	29·2	0·183	0·224	0·287	0·333
19	1·152	17·0	20·8	26·6	31·0	0·196	0·239	0·306	0·357
20	1·162	18·0	22·2	28·4	33·1	0·209	0·258	0·330	0·385
21	1·171	19·0	23·3	29·8	34·8	0·222	0·273	0·349	0·407
22	1·180	20·0	24·5	31·4	36·6	0·236	0·289	0·370	0·432
23	1·190	21·1	25·8	33·0	38·5	0·251	0·307	0·393	0·458
24	1·200	22·1	27·1	34·7	40·5	0·265	0·325	0·416	0·486
25	1·210	23·2	28·4	36·4	42·4	0·281	0·344	0·440	0·513
26	1·220	24·2	29·6	37·9	44·2	0·295	0·361	0·463	0·539
27	1·231	25·3	31·0	39·7	46·3	0·311	0·382	0·489	0·570
28	1·241	26·3	32·2	41·2	48·1	0·326	0·400	0·511	0·597
29	1·252	27·3	33·4	42·8	49·9	0·342	0·418	0·536	0·625
30	1·263	28·3	34·7	44·4	51·8	0·357	0·438	0·561	0·654
31	1·274	29·4	36·0	46·1	53·7	0·374	0·459	0·587	0·684
32	1·285	30·5	37·4	47·9	55·8	0·392	0·481	0·616	0·717

Grade nach Baumé.	Dichtigkeit.	100 Gewichtsthle. enthalten				1 l enthält in kg			
		wasserfreie Säure.	H_2SO_4.	Säure von 60⁰.	Säure von 53⁰.	wasserfreie Säure.	H_2SO_4.	Säure von 60⁰.	Säure von 53⁰.
33	1·297	31·7	38·8	49·7	57·9	0·411	0·503	0·645	0·751
34	1·308	32·8	40·2	51·1	60·0	0·429	0·526	0·674	0·785
35	1·320	33·9	41·6	53·3	62·1	0·447	0·549	0·704	0·820
36	1·332	35·1	43·0	55·1	64·2	0·468	0·573	0·734	0·856
37	1·345	36·2	44·4	56·9	66·3	0·487	0·597	0·765	0·892
38	1·357	37·2	45·5	58·3	67·9	0·505	0·617	0·791	0·921
39	1·370	38·3	46·9	60·0	70·0	0·525	0·642	0·822	0·959
40	1·383	39·5	48·3	61·9	72·1	0·546	0·668	0·856	0·997
41	1·397	40·7	49·8	63·8	74·3	0·569	0·696	0·891	1·038
42	1·410	41·8	51·2	65·6	76·4	0·589	0·722	0·925	1·077
43	1·424	42·9	52·8	67·4	78·5	0·611	0·749	0·960	1·108
44	1·438	44·1	54·0	69·1	80·6	0·634	0·777	0·994	1·159
45	1·453	45·2	55·4	70·9	82·7	0·657	0·805	1·030	1·202
46	1·468	46·4	56·9	72·9	84·9	0·681	0·835	1·070	1·246
47	1·483	47·6	58·3	74·7	87·0	0·706	0·864	1·108	1·290
48	1·498	48·7	59·6	76·3	89·0	0·730	0·893	1·143	1·333
49	1·514	49·8	61·0	78·1	91·0	0·754	0·923	1·182	1·378
50	1·530	51·0	62·5	80·0	93·3	0·780	0·956	1·224	1·427
51	1·540	52·2	64·0	82·0	95·5	0·807	0·990	1·268	1·477
52	1·563	53·5	65·5	83·9	97·8	0·836	1·024	1·311	1·529
53	1·580	54·9	67·0	85·8	100·0	0·867	1·059	1·355	1·580
54	1·597	56·0	68·6	87·8	102·4	0·894	1·095	1·402	1·636
55	1·615	57·1	70·0	89·6	104·5	0·922	1·131	1·447	1·688
56	1·634	58·4	71·6	91·7	106·9	0·954	1·170	1·499	1·747
57	1·652	59·7	73·2	93·7	109·2	0·986	1·210	1·548	1·804
58	1·671	61·0	74·7	95·7	111·5	1·019	1·248	1·599	1·863
59	1·691	62·4	76·4	97·8	114·0	1·055	1·292	1·654	1·928
60	1·711	63·8	78·1	100·0	116·6	1·092	1·336	1·711	1·995
61	1·732	65·2	79·9	102·3	119·2	1·129	1·384	1·772	2·065
62	1·753	66·7	81·7	104·6	121·9	1·169	1·432	1·838	2·137
63	1·774	68·7	84·1	107·7	125·5	1·219	1·492	1·911	2·226
64	1·796	70·6	86·5	110·8	129·1	1·268	1·554	1·990	2·319
65	1·819	73·2	89·7	114·8	133·8	1·332	1·632	2·088	2·434
66	1·842	81·6	100·0	128·0	149·3	1·503	1·842	2·358	2·750

Bezüglich des Einflusses von in der englischen Schwefelsäure vorkommenden Verunreinigungen auf das specifische Gewicht haben nach Kolb Salpetersäure und Stickoxyd nur einen geringen, salpetrige Säure und schwefelsaures Blei einen grösseren Einfluss.

Genauer als aus dem specifischen Gewichte und der Gehaltstabelle, und eben so bequem, wird der Gehalt der Schwefelsäure durch Titriren mit Normalalkalilösung ermittelt (Seite 207). Nimmt man 4 g der Säure zur Prüfung (z. B. 20 g bis 250 cbcm verdünnt und davon 50 cbcm pipettirt), so zeigt jedes verbrauchte Cubikcentimeter der Alkalilösung 1 Proc. wasserfreie Schwefelsäure an. Nimmt man eine beliebige, mit Grammengewicht abgewogene Menge der Säure, so erfährt man die Grammen wasserfreier Säure in der genommenen Menge, wenn man die verbrauchten Cubikcentimeter der Alkalilösung mit 0·04 multiplicirt. Werden 4·9 g der Säure zur Prüfung verwandt oder wird 0·049 als Multiplicator benutzt, so erfährt man den Gehalt an Säurehydrat.

Die Ausdehnung von Schwefelsäure verschiedener Concentration bei verschiedenen Temperaturen hat C. Marignac[1]) bestimmt. In folgender Tabelle bedeutet n die Anzahl der Wassermolecüle auf 1 Mol. H_2SO_4, D die Dichte, δ den Ausdehnungscoëfficient und t die Temperatur:

n	D	D bei 20⁰.	δ	δ bei 20⁰.
0	1·85289 — 0·0010654 t + 0·00000132 t^2	1·83211	0·0005758 — 0·000000864 t	0·0005585
5	1·42987 — 0·0008201 t + 0·000000739 t^2	1·41317	0·0005726 — 0·000000330 t	0·0005660
10	1·27575 — 0·0007479 t + 0·000000491 t^2	1·26099	0·0005858 — 0·000000067 t	0·0005845
15	1·20381 — 0·0006771 t + 0·000000162 t^2	1·19033	0·0005618 + 0·000000397 t	0·0005697
25	1·13370 — 0·0005254 t — 0·000000691 t^2	1·12292	0·0004625 + 0·000001752 t	0·0004975
50	1·07163 — 0·0003034 t — 0·000002636 t^2	1·06451	0·0002835 + 0·000005160 t	0·0003867
100	1·03721 — 0·0001521 t — 0·000004191 t^2	1·03251	0·0001450 + 0·000008286 t	0·0003107
200	1·01919 — 0·0000640 t — 0·000004983 t^2	1·01592	0·0000629 + 0·000009866 t	0·0002602
400	1·01001 — 0·0000380 t — 0·000004912 t^2	1·00728	0·0000333 + 0·000010030 t	0·000239

Eine Tabelle über den Siedepunkt von Schwefelsäuren verschiedener Concentration hat Dalton mitgetheilt:

[1]) N. Arch. ph. nat. 39, 273.

Specif. Gew.	Siedepunkt.	Specif. Gew.	Siedepunkt.	Specif. Gew.	Siedepunkt.
1·850	326°	1·810	245°	1·699	190°
1·849	318	1·801	240	1·684	186
1·848	310	1·791	230	1·670	182
1·847	301	1·780	224	1·650	177
1·845	293	1·766	217	1·520	143
1·842	284	1·757	212	1·408	127
1·838	277	1·744	204	1·300	116
1·833	268	1·730	198	1·200	107
1·827	260	1·715	194	1·100	103
1·819	253				

Lunge[1]) hat in der neuesten Zeit diese Angaben controlirt. Er berechnet aus seinen Zahlen folgende Tabelle[2]):

Procent SO_4H_2	Siedepunkt	Procent SO_4H_2	Siedepunkt	Procent SO_4H_2	Siedepunkt
5	101·0	56	133·0	82	218·5
10	102·0	60	141·5	84	227·0
15	103·5	62·5	147·0	86	238·5
20	105·0	65	153·5	88	251·5
25	106·5	67·5	161·0	90	262·5
30	108·0	70	170·0	91	268·0
35	110·0	72	174·5	92	274·5
40	114·0	74	180·5	93	281·5
45	118·5	76	189·0	94	288·5
50	124·0	78	199·0	95	295·0
53	128·5	80	207·0		

Die Schwefelsäure ist eine sehr heftig wirkende Substanz und treibt beim Erhitzen alle flüchtigeren Säuren aus ihren Verbindungen aus. Die meisten Metalle werden von ihr gelöst. Die verdünnte Säure wirkt auf viele Metalle in der Weise, dass der Wasserstoff der Säure durch sie ersetzt wird, so z. B. auf Zink:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2.$$

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 370. — [2]) Die Temperatur war im Mittel 17°, der Barometerstand 720 bis 730 mm.

Ist die Säure concentrirter, so entsteht auch Schwefelwasserstoff, indem ein Theil der Schwefelsäure durch den nascirenden Wasserstoff reducirt wird:

$$H_2SO_4 + 4H_2 = H_2S + 4H_2O.$$

Bringt man Zinkamalgam oder Natriumamalgam (d. h. die Verbindungen dieser Metalle mit Quecksilber) mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so entwickelt sich zuerst Wasserstoff, dann stürmisch Schwefelwasserstoff, darauf unter Abscheidung von Schwefel schweflige Säure und zuletzt nur diese [1]).

Auf andere Metalle wirkt die verdünnte Schwefelsäure und in der Kälte auch die concentrirte nicht ein, sehr heftig aber letztere beim Erhitzen und zwar unter Entwickelung von Schwefeldioxyd, so auf Kupfer, Quecksilber, Silber:

$$2H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Durch Kohle, durch Schwefel und nach J. Warner [2]) auch durch eingeleitetes reines Wasserstoffgas (bei 160°) wird beim Erhitzen die Schwefelsäure ebenfalls zu Schwefeldioxyd reducirt:

$$2H_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O.$$
$$2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O.$$

Auf organische Substanzen wirkt die Schwefelsäure vielfach wasserentziehend. Aus Alkohol und Schwefelsäure entsteht z. B. Aether oder im Ueberschuss Aethylen:

$$2C_2H_6O = C_4H_{10}O + H_2O.$$
$$2C_2H_6O = 2C_2H_4 + 2H_2O.$$

Andere Substanzen, wie Zucker, Stärke, Holz (sogenannte Kohlenhydrate), werden, ebenfalls wahrscheinlich durch Wasserentziehung, verkohlt:

$$C_6H_{12}O_6 = C_6 + 6H_2O.$$

Wirft man z. B. ein Stückchen Holz oder Papier in Schwefelsäure, so werden diese, rascher beim Erwärmen, in eine braune, humusartige oder kohlige Substanz umgewandelt und die Schwefelsäure färbt sich braun bis schwarz. Beim Erhitzen solcher Säure entwickelt sich schweflige Säure, indem die Säure auf die Kohle einwirkt. Kohlenwasserstoffe werden vielfach von Schwefelsäure gelöst, entweder unverändert oder indem Sulfosäuren entstehen (vergl. S. 634). Auf den Organismus wirkt die Säure als ein heftiges Gift. Sie zerstört, verkohlt sogleich die von ihr betroffenen Schleimhäute des Mundes und Halses und durchbohrt, falls sie in den Magen gelangt, die Wände desselben. Gleich nach dem Verschlucken von concentrirter oder mässig verdünnter Säure tritt ein höchst intensiver, scharfer und saurer Geschmack und ein durch Mund, Schlund und Speiseröhre sich erstreckendes schmerzhaftes Brennen ein. Meist ist damit ein krampfhaftes Husten verbunden, das so heftig werden kann, dass der Tod in wenigen Minuten durch Kehlkopfkrampf eintritt. Gelangt das Gift in den Magen, so entsteht unter heftigem Schluchzen und Würgen starkes

[1]) J. Walz, Chem. News 23, 245. — [2]) Chem. News, 28, 13.

und wiederholtes erschöpfendes Erbrechen von sauerschmeckenden kaffeebraunen Massen mit Epithelialzellen und blutigem Schleim gemengt, bisweilen wird die ganze Schleimhaut des Mundes, Schlundes und der Speiseröhre in einem Haufen als zusammenhängende Masse ausgeworfen. Trotz der schrecklichen Qual, welche mit der Vergiftung durch Schwefelsäure verbunden ist, wird die Säure doch vielfach, namentlich in grossen Städten (vor allem in Berlin) zu Selbstvergiftungen angewandt. — Als Gegengift wendet man am besten Magnesia, im Nothfalle auch Kreide, Seifenwasser oder Eiweisswasser an.

Unterwirft man concentrirte Schwefelsäure der Elektrolyse, so scheidet sich am positiven Pol Sauerstoffgas, am negativen Schwefel und Wasserstoffgas aus [1]). Diese Zersetzung geht jedoch nur bei Temperaturerhöhung, die nach einiger Zeit von selbst eintritt, vor sich. Kühlt man die Säure beständig auf 0^0 ab, so entwickelt sich nur Sauerstoff und Wasserstoff. Verdünnte Schwefelsäure, die sich bei der Elektrolyse nicht erwärmt, gibt daher nur letztere (vergl. dagegen S. 567). Erhitzt man aber mässig verdünnte Schwefelsäure (bis zu gleichem Volumen Wasser und Säure), so scheidet sich bei der Elektrolyse am negativen Pol gar kein Wasserstoff, sondern nur Schwefel ab [2]).

Die Leitungsfähigkeit verdünnter Schwefelsäure für den elektrischen Strom ist von F. Kohlrausch und W. A. Nippoldt [3]) und von O. Grotrian [4]) untersucht. Folgende Tabelle gibt denselben für Quecksilber als Einheit für zehn verschiedene Concentrationsgrade an.

Specifisches Gewicht bei 18·5°.	Gewichtsprocente H_2SO_4.	Widerstand bei 22°. Hg = 1.	Leitungsfähigkeit bei 22°. Hg = 1.	Zunahme der Leitungsfähigkeit für 1° in Procenten der Leitungsfähigkeit bei 22°.
1·0504	8·3	34330	0·000028960	0·653
1·0989	14·2	18946	52781	0·646
1·1431	20·2	14990	66710	0·799
1·2045	28·0	13133	76145	1·317
1·2631	35·2	13132	76148	1·259
1·3163	41·5	14286	69997	1·410
1·3597	46·0	15762	63444	1·674
1·3994	50·4	17726	56416	1·582
1·4482	55·2	20796	48091	1·417
1·5026	60·3	25574	39102	1·794

1) Geuther, Ann. Chem. Pharm. **109**, 129. Ersetzt man in einem Grove'schen Elemente die Salpetersäure durch Schwefelsäure, so scheidet sich Schwefel ab und es entwickelt sich Schwefelwasserstoff. (E. Royer, Compt. rend. **59**, 1374.) 2) E. Warburg, Pogg. Ann. **135**, 114. 3) Pogg. Ann. **138**, 280, 370. 4) Pogg. Ann. **151**, 378. Vergl. A. Paalzow, Pogg. Ann. **134**, 618.

Die Schwefelsäure, SO_4H_2, ist eine zweibasische Säure, da sich beide Wasserstoffatome nach einander durch Metalle vertreten lassen.

$SO_4{H \atop K}$	$SO_4{K \atop K}$
Saures Kaliumsulfat.	Neutrales Kaliumsulfat.

Ausserdem gibt es noch eine Reihe von Salzen, die aus den beiden obigen und aus dem sauren Salze und Schwefelsäure (übersaure Salze, vergl. S. 645) zusammengesetzt betrachtet werden können, z. B.:

Dreiviertelgesättigtes Kaliumsulfat [1]) $K_3H\,S_2O_8 = K_2SO_4 + KHSO_4$
Zweidrittelgesättigtes Kaliumsulfat [2]) $K_4H_2S_3O_{12} = 2K_2SO_4 + KHSO_4$
Viertelgesättigtes Kaliumsulfat [3]) $K\,H_3S_2O_8 = H_2SO_4 + KHSO_4$.

Sie können aber auch von eigenthümlichen Säuren abgeleitet werden, in ähnlicher Weise wie dies bei vielen Salzen der Ueberjodsäure (S. 484) der Fall war. Dem ersten und dritten Salz entspräche die Säure $S_2O_4(OH)_4$:

$$K_3H\,S_2O_8 = SO(OK)_2 \langle {O \atop O} \rangle SO {OK \atop OH}$$

$$K\,H_3S_2O_8 = SO(OH)_2 \langle {O \atop O} \rangle SO {OK \atop OH},$$

dem zweiten die Säure $S_3O_6(OH)_6$:

$$K_4H_2S_3O_{12} = SO(OK)_2 \langle {O \atop O} \rangle S(OH)_2 \langle {O \atop O} \rangle SO(OK)_2.$$

Auch eine Reihe basischer Salze, sowie viele Doppelsalze sind bekannt.

Bei der Neutralisation der Säure durch gelöstes Natriumhydrat werden pro Molecül H_2SO_4 nach Thomsen [4]) 31 380, nach Berthelot [5]) 31 700 Wärmeeinheiten frei. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf schwefelsaures Natrium entsteht eine nicht sehr bedeutende Temperaturerniedrigung [6]). Die Neutralisationswärmen für andere Basen sind:

$$2NH_3 = 28\,000$$
$$BaO = 36\,800$$
$$MnO = 27\,000$$
$$FeO = 25\,000$$
$$ZnO = 23\,400$$
$$PbO = 21\,400$$
$$CuO = 18\,400$$

Die Avidität der Schwefelsäure ist 0·49 [7]).

Die Mehrzahl der neutralen und der sauren Salze der Schwefelsäure sind in Wasser löslich; unlöslich oder doch schwerlöslich sind schwefelsaures Baryum (ganz unlöslich), schwefelsaures Strontium und schwefel-

1) Marignac, Ann. Min. (5) 9, 7; Jahresbericht für Chemie, 1856, 320. — 2) Phillips, Phil. Mag. Ann. 1, 429. — 3) C. Schultz, Pogg. Ann. 133, 137. — 4) Pogg. Ann. 143, 497. — 5) Compt. rend. 78, 1177. — 6) Pogg. Ann. 138, 207. — 7) Pogg. Ann. 140, 505.

saures Blei (fast unlöslich), schwefelsaures Calcium (schwerlöslich). Man bedient sich des Baryts, des Kalks oder Bleioxyds, um Schwefelsäure aus einer Flüssigkeit fortzuschaffen, und, umgekehrt, der Schwefelsäure, um diese Basen zu entfernen (siehe oben). Die basischen Schwefelsäuresalze sind unlöslich.

Die Schwefelsäuresalze der starken Basen, so der Alkalien und alkalischen Erden, ertragen die höchste Temperatur, ohne zersetzt zu werden. Feuerbeständige Säuren, wie Kieselsäure, Borsäure, treiben aus denselben beim Glühen die Schwefelsäure aus, zerlegt in Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Mit Kohle geschmolzen oder geglüht, werden sie zu Schwefelmetallen (Sulfureten), indem die Kohle mit dem Sauerstoff Kohlensäure oder Kohlenoxyd bildet (z. B. $BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$). Die Salze der schwächeren Basen erleiden in hoher Temperatur Zersetzung; es entweicht daraus entweder Schwefelsäureanhydrid oder es treten Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff auf; Oxyde, oder wenn diese für sich reducirbar sind, Metalle bleiben zurück. Mit Kohle geglüht geben diese Salze theils Schwefelmetalle, theils Oxyde, unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid.

Viele Schwefelsäuresalze kommen in der Natur vor, so schwefelsaures Calcium (Gyps), schwefelsaures Baryum (Schwerspath), schwefelsaures Strontium (Coelestin), schwefelsaures Magnesium (Bittersalz), schwefelsaures Kalium. Alle löslichen Salze können unmittelbar aus dem Säurehydrate und den Basen dargestellt werden. Anstatt der Basen lassen sich Salze derselben, z. B. Kohlensäuresalze und Chloride, verwenden. Auch Metalle sind zur Darstellung dieser Salze sehr geeignet, da die meisten entweder schon von verdünnter oder von heisser concentrirter Säure gelöst werden.

Die Constitution der Schwefelsäure ist, wie schon früher gesagt, $SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$, d. h. beide Wasserstoffatome sind an Sauerstoff gebunden [1]). Es kann darin der Schwefel entweder sechswerthig oder zweiwerthig angenommen werden. Im ersteren und wahrscheinlichsten Falle ist die Constitution

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ O{=}S{=}O \\ | \\ OH \end{array}$$

im letzteren $HO-\overset{II}{S}-O-O-OH$. Die symmetrische Formel $HO-O-S-O-OH$ wird deshalb als unwahrscheinlich betrachtet, weil in den Sulfosäuren (vergl. S. 634) der Kohlenwasserstoffrest am Schwefel gebunden ist und diese Sulfosäuren durch directe Einwirkung von Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe entstehen, so z. B. Benzolsulfosäure durch Einwirkung von Benzol auf Schwefelsäure:

$$H_2SO_4 + C_6H_6 = C_6H_5SO_3H + H_2O.$$

Diese Säure ist aber $C_6H_5-SO_2OH$ und nicht $C_6H_5-O-SO.OH$ zusammengesetzt.

[1]) Vergl. Thomsen, Pogg. Ann. **139**, 193.

Zur Erkennung und Bestimmung der Schwefelsäure. — Die Schwefelsäure, sowohl in Lösungen des Hydrats (freie Schwefelsäure, wie man sagt), als auch in Lösungen ihrer Salze, wird leicht durch Lösungen von Baryumsalzen (gewöhnlich wird Chlorbaryum genommen) erkannt, welche einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum hervorbringen, der sich weder auf Zusatz von Salzsäure noch Salpetersäure löst. Nur die Selensäure verhält sich auf gleiche Weise und könnte deshalb mit der Schwefelsäure verwechselt werden; aber diese Säure kommt äusserst selten vor und man kann bei einer Untersuchung immer wissen, ob die Möglichkeit zu ihrer Entstehung aus Selenverbindungen vorhanden ist. Ausserdem wird selensaures Baryum von kochender Salzsäure gelöst, während schwefelsaures Baryum auch in siedender Salzsäure unlöslich ist (siehe Selensäure). Da der Schwefel aller Schwefelverbindungen in Schwefelsäure verwandelt wird, wenn man dieselben mit concentrirter Salpetersäure oder mit Chlor bei Gegenwart von Wasser behandelt, oder mit Salpeter schmilzt, so lässt sich mit Hülfe von Baryumsalzen der Schwefel auch in jeder anderen Verbindung erkennen, namentlich auch in organischen Körpern (vgl. S. 557).

Alle Schwefelsäuresalze geben, wenn man sie mit kohlensaurem Natrium gemengt auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, Schwefelnatrium, welches, wie wir früher gesehen, einen braunen oder schwarzen Fleck von Schwefelsilber hervorbringt, wenn man es auf Silberblech oder eine Silbermünze in einen Tropfen Wasser legt, und das in einer Lösung von Nitroprussidnatrium eine prächtige Purpurfärbung hervorbringt.

Freie Schwefelsäure lässt sich neben Sulfaten nicht vermittelst Lackmuspapier erkennen, da die meisten schwefelsauren Salze der schweren Metalle das Laskmuspapier ebenfalls röthen. Sehr scharf lässt sich die freie Säure aber nachweisen, indem man die Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Zucker auf dem Wasserbade völlig verdampft. Auch bei Gegenwart von nur wenig Schwefelsäure wird dann der Zucker mehr oder weniger schwarz gefärbt, indem er von der concentrirten Säure verkohlt wird.

Die quantitative Bestimmung der freien Schwefelsäure, des Schwefelsäurehydrats, geschieht bequem und genau durch Titriren mit Normalalkalilösung (Seite 207 und 712).

Ehe man das Titrirverfahren kannte, wurde die Menge der Schwefelsäure in Lösungen des Hydrats auf die Weise ermittelt, dass man eine gewogene Menge der Lösung mit einer gewogenen Menge reinen Bleioxyds verdampfte, die mehr als hinreichend war, die Säure in schwefelsaures Blei zu verwandeln. Der Unterschied zwischen dem Gewichte des stark ausgetrockneten oder schwach geglühten Rückstandes und des angewandten Bleioxyds ergibt die Menge der von dem Bleioxyde aufgenommenen wasserfreien Schwefelsäure. Angenommen, man habe zu 25 g Schwefelsäure von 1·8426 specif. Gewicht, nachdem sie mit Wasser verdünnt, 50 g Bleioxyd gegeben, eingedampft, den Rückstand ausgetrocknet und gewogen und dessen Gewicht habe 70·41 g betragen, so sind in den 25 g der Säure 70·41 — 50 = 20·41 g wasserfreie Schwefelsäure und (25 — 20·41) = 4·59 g Wasser enthalten; in 100 daher 81·64 wasserfreie Säure und 18·36 Wasser. Das schwefelsaure Blei ist ein wasserfreies Salz, das Wasser des Säurehydrats wird durch das Bleioxyd deplacirt und geht beim Eindampfen weg.

Sowohl in Lösungen des Hydrats als in Lösungen von Schwefelsäuresalzen lässt sich die Schwefelsäure durch Fällung mit einem Baryumsalze quantitativ bestimmen. 100 schwefelsaures Baryum enthalten 34·335 Schwefelsäure (wasserfrei); das Gewicht des schwefelsauren Baryums, in Grammen, multiplicirt mit 0·34335, ergibt also das Gewicht des Schwefelsäureanhydrids in Grammen. Wird die Fällung kalt ausgeführt, so tritt das schwefelsaure Baryum so höchst feinpulverig auf, dass es schwierig auf dem Filter zu sammeln ist, weil es leicht durch die Poren des Papiers hindurchgeht. Aus heissen sauren Flüssigkeiten scheidet sich der Niederschlag grobkörniger aus; man fällt daher aus möglichst heissen und, wenn nöthig, mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeiten. Der Niederschlag muss sehr anhaltend mit heissem Wasser ausgesüsst werden, anfangs durch Decantiren, da er fast immer etwas von dem zur Fällung angewandten Baryumsalze zurückhält. Besonders hartnäckig hängt ihm salpetersaures Baryum an; man vermeide deshalb, wenn es angeht, dass Salpetersäure in der zu fällenden Flüssigkeit vorhanden sei und nehme Chlorbaryum zur Fällung. Bei Gegenwart von Salpetersäure ist es am zweckmässigsten, diese durch wiederholtes Eindampfen mit concentrirter Salzsäure zu zerstören und zuletzt auch letztere grösstentheils zu verjagen. Auch kann man den salpetersaures Baryum enthaltenden Niederschlag nach dem Glühen mit salzsäurehaltigem Wasser ausziehen und nochmals auswaschen. Es werden aber so nach Fresenius immer noch Spuren von salpetersaurem Baryum zurückgehalten. Das von Stolba[1]) vorgeschlagene Auswaschen mit einer Lösung von essigsaurem Kupfer ist nach Fresenius nicht zu empfehlen.

Methoden zur maassanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure in den Salzen sind von C. Mohr, Clemm und von Wildenstein für technische Zwecke angegeben. Nach der Methode von Mohr[2]) setzt man zu der zu untersuchenden Flüssigkeit, welche, wenn sie freie Schwefelsäure enthält, zuvor mit reinem kohlensauren Natrium fast neutralisirt worden ist, so viel Normalchlorbaryumlösung (121·96 g krystallisirtes Chlorbaryum, $BaCl_2 + 2\,H_2O$, im Liter enthaltend), am besten eine runde Zahl von Cubikcentimetern, dass die Baryumlösung mehr als hinreicht, um sämmtliche Schwefelsäure zu fällen, doch aber in keinem zu grossen Ueberschuss vorhanden ist. Nachdem man einige Zeit erwärmt hat, fällt man ohne vorher zu filtriren den Ueberschuss des angewandten Chlorbaryums mit kohlensaurem Ammonium unter Zusatz von wenig Ammoniumhydrat, filtrirt den Niederschlag von schwefelsaurem und kohlensaurem Baryum ab, wäscht ihn mit heissem Wasser und löst nun das kohlensaure Baryum in einer bestimmten Anzahl Cubikcentimeter Normalsäure, z. B. Normalsalzsäure. Es bildet sich dann wieder Normalchlorbaryum zurück, dessen Menge man leicht erfährt, wenn man mit Normalalkali zurücktitrirt. Man zieht den so ermittelten Ueberschuss von Chlorbaryum von der zuerst verbrauchten Menge ab und multiplicirt die erhaltene Zahl mit 0·049, wenn man H_2SO_4, mit 0·04, wenn man SO_3, mit 0·0871, wenn man K_2SO_4, und mit 0·071, wenn man Na_2SO_4 berechnen will. Hätte man z. B. zuerst 40 cbcm Normalchlorbaryumlösung verbraucht, 10 cbcm Normalsalzsäure zur Lösung des kohlensauren Baryums angewandt und dann 6·3 cbcm

[1]) Chem. Centr. 1862, 782. [2]) Ann. Chem. Pharm. 90, 165.

Normalalkali bis zur Neutralisation hinzufügen müssen, so würde man 10 — 6·3 = 2·7 cbcm Normalchlorbaryum anfänglich zu viel zugesetzt haben. Es würden also der untersuchten Flüssigkeit (40 — 2·7) × 0·049 = 1·8277 g Schwefelsäure entsprechen.

Ad. Clemm [1]) hat diese Methode etwas abgeändert, um sie schneller ausführbar und deshalb für den Gebrauch in Fabriken geeigneter zu machen. Man hat bei dieser Modification noch eine Normallösung von kohlensaurem Natrium nöthig, die man durch Auflösen von 53·04 g wasserfreiem reinem Salz und Verdünnen auf 1 l erhält. Die zuvor genau mit Salzsäure oder mit kohlensäurefreier Natronlauge versetzte Flüssigkeit, welche von Basen nur Alkalien enthalten darf, wird wieder mit einem Ueberschuss von Normalchlorbaryumlösung versetzt und dann ein gleiches Volum der Normallösung des kohlensauren Natriums hinzugefügt. Es wird nun eine dem Ueberschuss des zugesetzten Chlorbaryums entsprechende Menge kohlensauren Natriums zur Ausfällung von kohlensaurem Baryum verbraucht, welche man ermittelt, indem man bis zur Marke auffüllt, filtrirt und in der Hälfte des Filtrats den Gehalt an kohlensaurem Natrium bestimmt. Hätten wir wieder 40 cbcm Normalchlorbaryumlösung, also auch eben so viel der Normallösung des kohlensauren Natriums verbraucht und 38 cbcm Normalsäure zur Rücktitration des letzteren nöthig gehabt, so würden 2 cbcm der Lösung des kohlensauren Natriums verbraucht oder 38 cbcm Chlorbaryum in Rechnung zu ziehen sein. Man sieht leicht, dass diejenige Menge von Säure, die man zur Rücktitration anwandte, genau der Menge der vorhandenen Schwefelsäure entspricht [2]).

Die Methode von Wildenstein [3]) beruht darauf, dass man die neutrale Lösung mit einem Ueberschuss von Chlorbaryum (Halbnormallösung, 60·89 g $BaCl_2 + 2\,H_2O$ im Liter) versetzt und diesen mit einer Lösung von reinem neutralem chromsaurem Kalium (18·451 g $K_2Cr_2O_7$ in Wasser gelöst, mit Ammon neutralisirt und zum Liter verdünnt, 2 cbcm = 1 cbcm der Chlorbaryumlösung) zurücktitrirt. Man setzt von der letzteren Lösung zu der heissen neutralen Flüssigkeit so viel zu, bis diese gelb gefärbt erscheint und dann tropfenweis wieder so viel Chlorbaryumlösung, bis gänzliche Entfärbung eingetreten [4]). Nach einer zweiten Methode [5]) desselben Forschers setzt man zu der zu untersuchenden Flüssigkeit so lange Chlorbaryumlösung, als noch ein Niederschlag entsteht. Es ist dazu eine von Wildenstein beschriebene eigene Filtrirvorrichtung nöthig.

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 9, 122. [2]) Eine andere auf alkalimetrischer Basis beruhende Methode hat noch Bohlig angegeben (Zeitschr. analyt. Chem. 9, 310), eine colorimetrische Müller (Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1870, 793), besonders für die Zwecke der Wasseranalyse. [3]) Zeitschr. analyt. Chem. 1, 323. [4]) Ueber eine Abänderung dieser Methode zum Zwecke der Wasseranalyse siehe Tiemann, Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1873, 918. [5]) Zeitschr. analyt. Chem. 1, 432.

Schwefelsäuredihydrat.

Tetrahydroxylschwefelsäure.

Formel: $H_4SO_5 = H_2SO_4 + H_2O = SO(OH)_4$. — Moleculargewicht = 116 (nach Stas = 115·78). — In 100: SO_3 = 68·97, H_2O = 31·03.

Dieses Hydrat entsteht, wenn man concentrirte Schwefelsäure mit etwas Wasser versetzt und dann einer niedrigen Temperatur aussetzt. Es scheidet sich in grossen wasserhellen sechsseitigen Säulen ab, die mit sechs Flächen zugespitzt sind und bei 8·5^0 nach Marignac, bei 7·5^0 nach Pierre und Puchot[1]) schmelzen. Die reine Säure erstarrt auch bei diesen Temperaturen, es findet aber leicht Ueberschmelzung statt. Das specifische Gewicht der flüssigen Säure ist 1·7858 bei 0^0 nach Jacquelain, 1·784 nach Wackenroder, das der festen 1·951 bei 0^0 nach Bineau. Die Bildungswärme der flüssigen Säure aus flüssigem Schwefelsäuremonohydrat und flüssigem Wasser ist pro Molecül nach Thomsen 6272, nach Berthelot[2]) 6120, die der festen aus den festen Componenten 7500 Wärmeeinheiten. Die Auflösungswärme der festen Säure beträgt pro Molecül (und 400 Mol. H_2O) 7120, die der flüssigen 10800 (11580 nach Thomsen[3])) Wärmeeinheiten. Wie wir schon früher sahen, wird bei der Bildung des Dihydrats aus Wasser und Monohydrat ein Drittel der ganzen Wärmemenge, welche überhaupt beim Mischen von Monohydrat und Wasser entsteht, entwickelt. Bis zur Bildung dieses Hydrats sind die durch $^1/_8$, $^1/_4$ u. s. w. Mol. H_2O entwickelten Wärmemengen nahezu der Wassermenge proportional, nehmen aber von da schnell ab (Berthelot).

Die Schmelzwärme des Dihydrats beträgt 3680 Wärmeeinheiten, ist also sehr gross und grösser als die Summe der Schmelzwärmen der Componenten. Die des Wassers ist nämlich 1440, die des Schwefelsäuremonohydrats 860, also die Summe beider erst 2300. Es wird deshalb beim Mischen von Schnee und dem Dihydrat eine grössere Kälte erzeugt als bei Anwendung von Monohydrat. Beim Mischen von 1 Mol. H_4SO_5 mit 17 Mol. festem Wasser würden 18030 Wärmeeinheiten verbraucht werden und daraus sich eine Temperaturerniedrigung von 52·6 berechnen[4]), welche in Wirklichkeit aber nicht erreicht wird. Berthelot beobachtete eine

1) Ann. Chim. Phys. [5] 2, 164. 2) Compt. rend. 78, 716; Chem. Centr. 1874, 284. 3) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1873, 710. 4) Die beim Mischen der Säure mit Eis eintretende Abkühlung ist die Summe dreier Einzelwirkungen, erstens der Schmelzwärme des Hydrats (= — 3680), zweitens der des Eises (bei 17 Mol. = — 24310) und drittens der Verbindungswärme der entstehenden Flüssigkeit (+ 9800), also zusammen = — 18030. Um daraus die Temperaturerniedrigung zu berechnen, hat man durch die specifische Wärme der Flüssigkeit (= 0·813) mal der vorhandenen Menge (= 422 g) zu dividiren:

$$t - t_1 = \frac{-18030}{422 \times 0{\cdot}813} = -52{\cdot}6.$$

solche von 23·7°, während Monohydrat unter den gleichen Umständen nur eine Temperaturerniedrigung von 19° gab (von 0° an).

Nach Th. Tate[1]) ist die Spannkraft des Schwefelsäuredihydrates bei verschiedenen Temperaturen folgende:

bei	143·3°	=	54·6	mm Quecksilberhöhe
„	160·0°	=	127·0	„ „
„	176·6°	=	254·0	„ „
„	187·7°	=	406·4	„ „
„	198·9°	=	585·2	„ „
„	204·5°	=	711·1	„ „

Bei einer Temperatur von 205° bis 210° verliert das Hydrat nach Graham 1 Mol. Wasser und es hinterbleibt Monohydrat.

Schwefelsäuretrihydrat.

Perhydroxylschwefelsäure.

Formel: $H_6SO_6 = H_2SO_4 + 2H_2O = S(OH)_6$. — Moleculargewicht = 134 (nach Stas = 133·74). — In 100: SO_3 = 59·70, H_2O = 40·30.

Diese Säure entsteht, wenn das Monohydrat mit der entsprechenden Menge Wasser versetzt wird. Sie hat nach Jacquelain ein specif. Gew. von 1·6746, nach Bineau 1·665 bei 0° und siedet nach Liebig zwischen 163° und 170°. Nach Ure findet bei ihrer Bildung das Maximum der Contraction bei Mischung von Schwefelsäure und Wasser statt. Mischt man 98 Thle. Schwefelsäuremonohydrat (1 Mol.) mit 30 Thln. Wasser (2 Mol.), so nehmen je 100 Raumtheile nach dem Mischen nur noch 92·14 Raumtheile ein. Nach E. Burgoin[2]) geht auch aus den Erscheinungen der Elektrolyse hervor, dass in verdünnter Schwefelsäure immer dieses Hydrat in Lösung enthalten ist. Bei einer Temperatur von 193° bis 199° verliert das Hydrat 1 Mol. Wasser und es hinterbleibt Tetrahydroxylschwefelsäure.

[1]) Phil. Mag. [4] 26, 502. — [2]) Bull. Soc. Chim. [2] 12, 433.

Halogenderivate der Schwefelsäure.

Chloride der Schwefelsäure.

Der Dihydroxylschwefelsäure, $SO_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$, entsprechen zwei Chloride (vergl. S. 638),

$$SO_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{Cl} \quad \text{und} \quad SO_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{Cl}$$

Sulfurylhydroxylchlorid. Sulfurylchlorid.

die beide bekannt sind. Chloride der Tetra- und Perhydroxylschwefelsäure sind nicht bekannt und, wie es scheint, nicht existenzfähig.

Sulfurylhydroxylchlorid.

Chlorsulfosäure, Chlorwasserstoffschwefelsäure [1]).
Schwefelsäuremonochlorhydrin [2]).

Literatur: Williamson, Lond. Roy. Soc. Proc. **7**, 11; Ann. Chem. Pharm. **92**, 242; Chem. Soc. Journ. **10**, 97. — Baumstark, Ann. Chem. Pharm. **140**, 75. — Williams, Chem. Soc. Journ. [2] **7**, 304. — Dewar und Cranston, Chem. News **20**, 174; Zeitschr. f. Chem. 1869, 734. — A. Michaelis, Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Nat. **6**, 235 u. 292.

Formel: $SO_3HCl = SO_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{Cl}$. Moleculargewicht = 116·5 (nach Stas = 116·228). In 100: S = 27·46, O = 41·20, H = 0·86, Cl = 30·48.

Diese Verbindung entsteht durch directe Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid und Salzsäure unter starker Wärmeentwickelung:

$$SO_3 + HCl = SO_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{Cl}$$

oder bequemer durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid auf concentrirte Schwefelsäure. Bei der Einwirkung von

[1]) Die Verbindung wird auch wohl (obgleich unrichtig) Monochlorschwefelsäure genannt. Vergl. M. Müller, Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1873, 227.
[2]) Beckurts u. R. Otto, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 2058.

Phosphorpentachlorid entstehen zunächst Sulfurylhydroxylchlorid und Phosphoroxychlorid:

$$SO_2 {OH \atop OH} + PCl_5 = SO_2 {OH \atop Cl} + POCl_3 + HCl.$$

Das Phosphoroxychlorid wirkt aber noch weiter auf Schwefelsäurehydrat ein, indem Metaphosphorsäure, Sulfurylhydroxylchlorid und Salzsäure entstehen:

$$2\,SO_2 {OH \atop OH} + POCl_3 = PO_2.OH + 2\,SO_2 {OH \atop Cl} + HCl.$$

Danach wirkt also 1 Mol. PCl_5 auf 3 Mol. SO_4H_2 ein:

$$3\,SO_2 {OH \atop OH} + PCl_5 = 3\,SO_2 {OH \atop Cl} + PO_2.OH + 2\,HCl.$$

Zur Darstellung erwärmt man in einem offenen langhalsigen Kolben 3 Thle. möglichst concentrirte Schwefelsäure (am besten Rückstände von der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid) unter einer Kapelle oder im Freien und trägt portionenweise 2 Thle. Phosphorpentachlorid ein. Sobald keine Salzsäure mehr entweicht, unterwirft man das Ganze der Destillation. Bei Anwendung von Phosphoroxychlorid erhitzt man 10 Thle. Schwefelsäurehydrat mit 7 Thln. Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler so lange, bis keine Einwirkung mehr erfolgt. In der Kälte wirken die beiden Substanzen kaum auf einander ein.

Auch durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Schwefelsäurehydrat entsteht die Verbindung (Geuther)[1]):

$$2\,SO_4H_2 + PCl_3 = SO_3HCl + SO_2 + PO_3H + 2\,ClH,$$

ebenso wenn man Phosphorchlorür zu Schwefelsäure tropfen lässt und gleichzeitig einen Strom von Chlor durch diese hindurchleitet. Da man auf diese Weise die Darstellung von Phosphorpentachlorid umgehen kann, so ist die Methode zur Darstellung des Hydroxylchlorides geeignet (Michaelis[2]), Clausnizer[3])). Man bringt 15 Thle. Schwefelsäurehydrat in einen Kolben, der, da bedeutende Erwärmung bei der Reaction eintritt, mit kaltem Wasser gekühlt werden muss, leitet einen Strom trockenen Chlors hindurch und lässt dann aus einem Scheidetrichter 7 Thle. Phosphorchlorür langsam hinzutropfen. Nach Beendigung der Reaction destillirt man und rectificirt das Destillat noch einmal über etwas Schwefelsäure.

Zweckmässig ist auch die von M. Müller[4]) angegebene Methode, ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid im Salzsäurestrom zu destilliren, namentlich wenn man ein von Phosphorchloriden absolut freies Product haben will. Das Phosphorsäureanhydrid entzieht hierbei dem Schwefelsäurehydrat das Constitutionswasser und das gebildete Schwefelsäureanhydrid vereinigt sich mit der Salzsäure:

$$SO_4H_2 + P_2O_5 + HCl = SO_3HCl + 2\,PO_3H.$$

[1]) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1872, 925. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **170**, 1. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 2008. — [4]) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1873, 227.

Nach H. Beckurts und R. Otto[1]) erhält man die Verbindung sehr bequem durch Einwirkung von Salzsäure auf die jetzt im Handel vorkommende krystallisirte rauchende Schwefelsäure und Destillation des gebildeten Productes.

Das Sulfurylhydroxylchlorid oder die Chlorsulfosäure bildet eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch. Ihr specif. Gewicht ist 1·776 bei 18°, ihr Siedepunkt nach Michaelis 158·4° (corrigirt), nach Clausnizer 150 bis 151° (726 mm Druck), nach H. Beckurts und R. Otto 151·7 bis 152·7° (corr.), nach Behrend 153°. An feuchter Luft zersetzt sie sich unter Bildung von Salzsäure und Schwefelsäure; mit Wasser zusammengebracht, verursacht jeder Tropfen ein explosionsartiges Geräusch, indem dieselben Producte entstehen:

$$SO_2 \begin{smallmatrix} OH \\ Cl \end{smallmatrix} + H_2O = SO_2 \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} + HCl.$$

Die Dampfdichte der Verbindung ist von Baumstark zu 4·09 bis 4·12 gefunden, die berechnete ist 4·026. Wenig oberhalb des Siedepunktes zerfällt sie aber in offenen Gefässen zum Theil in Chlor, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure (Clausnizer, H. Beckurts und R. Otto) in geschlossenen Gefässen in Sulfurylchlorid und Schwefelsäure, z. B. dann, wenn man sie längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 170° bis 180° erhitzt (Behrend[2])):

$$2\,SO_2 \begin{smallmatrix} OH \\ Cl \end{smallmatrix} = SO_2Cl_2 + SO_2 \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}.$$

Williams fand die Dampfdichte bei 216° = 2·27.

Bringt man die Chlorsulfosäure mit Phosphorpentachlorid zusammen, so entsteht Pyroschwefelsäurechlorid neben Salzsäure und Phosphoroxychlorid:

$$2\,SO_2 \begin{smallmatrix} OH \\ Cl \end{smallmatrix} + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + POCl_3 + 2\,HCl.$$

Deshalb ist es zweckmässig, bei der Darstellung der Verbindung aus Schwefelsäure und Phosphorpentachlorid einen Ueberschuss von Schwefelsäure anzuwenden. Einmal gebildetes Pyroschwefelsäurechlorid lässt sich nur sehr mühsam von der Chlorsulfosäure trennen, da die Siedepunkte beider Verbindungen sehr nahe liegen.

Schwefelsäuremonohydrat und Chlorsulfosäure sollen zusammen Salzsäure und Pyroschwefelsäure bilden[3]):

$$SO_2 \begin{smallmatrix} OH \\ Cl \end{smallmatrix} + SO_2 \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} = (SO_2)_2O \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} + HCl.$$

Mit Schwefelkohlenstoff auf 100° erhitzt, entstehen Salzsäure, Schwefligsäureanhydrid, Schwefel und Kohlenoxysulfid (Dewar und Cranston):

$$CS_2 + SO_2 \begin{smallmatrix} OH \\ Cl \end{smallmatrix} = HCl + SO_2 + COS + S.$$

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 2058. — [2]) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1875, 1004 — [3]) Diese sehr verbreitete Angabe ist nach neueren Untersuchungen von H. Beckurts und R. Otto und auch nach meinen Erfahrungen unwahrscheinlich.

Die Chlorsulfosäure ist eine einbasische Säure und bildet daher mit Basen Salze. Dieselben entstehen durch Einwirkung der Verbindung auf Chloride unter Entwickelung von Salzsäure:

$$SO_2\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + NaCl = SO_2\begin{matrix}ONa\\Cl\end{matrix} + HCl.$$

Die Reindarstellung derselben ist aber mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft. Mit Wasser zerfallen sie in Salzsäure und saures schwefelsaures Salz, mit Alkohol in Salzsäure und äthylschwefelsaures Salz. Für sich erhitzt entweicht Chlor und schweflige Säure, schwefelsaures Salz bleibt im Rückstand (M. Müller).

Durch Einwirkung von Alkohol auf die Chlorsulfosäure entsteht nach M. Orlowsky [1]) der neutrale Schwefelsäureäthyläther:

$$SO_2\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + 2\,C_2H_5OH = SO_2\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + H_2O + HCl.$$

Analog ist die Einwirkung auf andere Alkohole.

Der Aether der Chlorsulfosäure, $SO_2\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix}$, wird durch Einwirkung von Chloräthyl auf Schwefelsäureanhydrid [2]) (neben einer anderen Verbindung, die mit Baryumcarbonat isäthionsaures Baryum liefert und in Wasser löslich ist) oder durch Einwirkung von Aethylen (C_2H_4) auf Chlorsulfosäure erhalten [3]):

$$SO_3 + C_2H_5Cl = SO_2\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix}.$$

$$SO_2\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + C_2H_4 = SO_2\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix}.$$

Der Aether ist nur in luftverdünntem Raum unzersetzt destillirbar und siedet bei einem Druck von 100 mm bei 93° bis 95°. Er bildet ein farbloses, leicht bewegliches, an feuchter Luft schwach rauchendes Liquidum von stechendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch, ist schwerer als Wasser und zersetzt sich damit langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen in Salzsäure, Schwefelsäure und Alkohol [4]).

Die Constitution der Chlorsulfosäure [5]) ist entsprechend der der Schwefelsäure (S. 718) entweder

$$O{=}\overset{VI}{S}(=O)\begin{matrix}/OH\\ \backslash Cl\end{matrix} \quad \text{oder} \quad Cl{-}\overset{II}{S}{-}O{-}O{-}OH.$$

[1]) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1875, 332; J. pr. Chem. [2] **13**, 158. — [2]) Purgold, Compt. rend. **67**, 451; Zeitschr. Chem. 1868, 669; M. Müller, Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1873, 229. — [3]) M. Müller, ebendas. — [4]) Ueber die Einwirkung der Chlorsulfosäure auf Kohlenwasserstoffe vergleiche H. Beckurts und R. Otto, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 2061 u. ff. — [5]) Vergl. M. Müller, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 227.

Sulfurylchlorid.

Literatur: Regnault, Ann. chim. phys. 69, 170; J. pr. Chem. 18, 93; 19, 243. — Williamson, Phil. Mag. [4] 7, 365; Ann. Chem. Pharm. 92, 242. — Schiff, Ann. Chem. Pharm. 102, 111. — Carius, Ann. Chem. Pharm. 106, 291. — Michaelis, Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Nat. 6, 233 u. 292. — Melsens, Compt. rend. 76, 92. — Behrend, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 1004.

Formel: $SO_2Cl_2 = SO_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{Cl}$. Moleculargewicht = 135 (nach Stas = 134·636). In 100: S = 23·7, O = 23·7 Cl = 52·6.

Diese Verbindung wurde zuerst von Regnault und zwar durch directe Addition von Schwefligsäureanhydrid und Chlor erhalten, indem er ein Gemisch von beiden in Ballons dem directen Sonnenlicht aussetzte. Die Vereinigung findet im zerstreuten Tageslicht oder im Dunkeln nicht statt. Leichter gelingt die Bildung noch, wenn man auf ein Gemisch von Aethylen und Schwefligsäureanhydrid Chlor im Sonnenlicht einwirken lässt, allein man kann dann das Sulfurylchlorid von dem gleichzeitig gebildeten Aethylenchlorid ($C_2H_4Cl_2$) nicht trennen. Nach Melsens bildet sich Sulfurylchlorid leicht und ohne Mitwirkung von Sonnenlicht, wenn man Chlor und Schwefligsäureanhydrid in Eisessig leitet. Durch fractionirte Destillation lässt es sich von gleichzeitig gebildeten Producten (Chloressigsäuren) und von dem Eisessig trennen. Ebenso bildet sich nach Melsens Sulfurylchlorid, wenn man Schwefligsäureanhydrid über mit Chlor gesättigte Kohle leitet. Die Kohle muss vorher durch häufiges Waschen und Glühen im Chlorstrom gereinigt sein.

Nach Williamson und Schiff entsteht das Sulfurylchlorid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäureanhydrid und auf Schwefelsäurehydrat, entsprechend den Gleichungen:

$$SO_3 + PCl_5 = SO_2Cl_2 + POCl_3,$$

$$SO_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH} + 2\,PCl_5 = SO_2Cl_2 + 2\,POCl_3 + 2\,HCl.$$

Michaelis hat aber gezeigt, dass so nur das Chlorid der Pyroschwefelsäure, $S_2O_5Cl_2$ (siehe dasselbe), und keine Spur Sulfurylchlorid entsteht. Auch andere Chloride wirken ähnlich, nur durch achtstündiges Erhitzen von Schwefelsäureanhydrid mit Chlorbor (1 Mol. BCl_3 auf 2 Mol. SO_3) in zugeschmolzenen Glasröhren auf 120° bildet sich nach Gustavson [1]) Sulfurylchlorid.

Die Angabe von Carius, dass sich Sulfurylchlorid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder von Phosphoroxychlorid auf Bleisulfat bilde, ist ebenfalls unrichtig. Im ersteren Falle entsteht nur Chlor, Chlorblei, Schwefligsäureanhydrid und etwas Thionylchlorür [2]), im zweiten findet überhaupt keine Einwirkung statt.

[1]) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1873, 9. — [2]) Die Einwirkung verläuft wahrscheinlich nach den Gleichungen:

Eine einfache und glatte Darstellungsmethode der Verbindung hat in neuester Zeit A. Keil gefunden und P. Behrend ausgeführt. Williamson hatte die Beobachtung gemacht, dass sich bei fortgesetzter Destillation von Chlorsulfosäure kleine Mengen von Sulfurylchlorid bilden. Behrend fand, dass dies reichlich entsteht, wenn man Chlorsulfosäure 12 bis 14 Stunden lang auf 170 bis 180° erhitzt:

$$2\,SO_2{}^{OH}_{Cl} = SO_2{}^{OH}_{OH} + SO_2{}^{Cl}_{Cl}.$$

Bei der Destillation im Wasserbade geht das Sulfurylchlorid über, während die Schwefelsäure zurückbleibt. Das Chlorid ist so gleich völlig rein. Nach H. Beckurts und R. Otto [1]) bildet sich auf diese Weise auch immer etwas Chlor und Schwefligsäureanhydrid. Sie vermuthen daher, dass sich die Chlorsulfosäure zuerst in Unterschwefelsäure und Chlor spalte, erstere in Schwefeldioxyd und Schwefelsäure zerfalle und nun Chlor und Schwefeldioxyd sich partiell zu Sulfurylchlorid vereinigten:

$$2\,SO_2{}^{OH}_{Cl} = Cl_2 + \begin{matrix} SO_2OH \\ | \\ SO_2OH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} SO_2OH \\ | \\ SO_2OH \end{matrix} = SO_2 + SO_2{}^{OH}_{OH}.$$

Auch die von Melsens angegebene Bildungsweise des Sulfurylchlorids durch Einleiten von Chlor und Schwefeldioxyd in Eisessig ist nach Clausnizer [2]) eine bequeme Darstellungsmethode.

Das Sulfurylchlorid bildet eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von 1·659 specif. Gew. bei 20° und siedet nach Regnault bei 77, nach Behrend bei 70°, nach Gustavson bei 70 bis 71°, nach Clausnizer bei 72 bis 73°. Die Dampfdichte fand Regnault zu 4·665, die berechnete ist 4·6633. Mit Wasser zersetzt sich das Chlorid ruhig zu Schwefelsäure und Salzsäure:

$$SO_2Cl_2 + 2\,H_2O = SO_2{}^{OH}_{OH} + 2\,HCl;$$

mit wenig Wasser bildet es zunächst Chlorsulfosäure und Salzsäure:

$$SO_2Cl_2 + H_2O = SO_2{}^{OH}_{Cl} + HCl.$$

Mit Phosphorpentachlorid zersetzt es sich in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch unter Bildung von Thionylchlorür, Phosphoroxychlorid und Chlor:

$$SO_2Cl_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3 + Cl_2.$$

$$2\,PbSO_4 + 3\,PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + 3\,POCl_3 + 2\,PbCl_2.$$
$$S_2O_5Cl_2 + PCl_5 = 2\,SO_2 + 4\,Cl + POCl_3.$$
$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + PCl_3O.$$

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 2058. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 2010.

Mit Phosphorchlorür entsteht Thionylchlorür und Phosphoroxychlorid:

$$SO_2Cl_2 + PCl_3 = SOCl_2 + PCl_3O.$$

Mit Alkohol entsteht, wenn das Chlorid im Ueberschuss, der Aethyläther der Chlorsulfonsäure:

$$SO_2 \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + C_2H_5OH = SO_2 \begin{matrix} Cl \\ OC_2H_5 \end{matrix} + HCl,$$

wenn der Alkohol im Ueberschuss ist, Schwefelsäureäthyläther [1]):

$$SOCl_2 + 2\,C_2H_5OH = SO \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + 2\,HCl.$$

Die Constitution [2]) des Chlorids ist der der Chlorsulfosäure entsprechend.

Schwefeloxytetrachlorid.

(Chlorunterschwefelsäure.)

Literatur: Millon, Compt. rend. 6, 207; Ann. chim. phys. [3] 29, 327; Ann. Chem. Pharm. 76, 235. — Carius, Ann. Chem. Pharm. 106. 295. — Michaelis, Ann. Chem. Pharm. 170, 1.

Formel: $S_2O_3Cl_4 = SO_2 \begin{matrix} O\text{–}SCl_3 \\ Cl \end{matrix}$. Moleculargewicht = 254 (nach Stas = 253·312). In 100: S = 25·2, O = 19·9, Cl = 55·9.

Diese Verbindung wurde zuerst von Millon durch Einwirkung von feuchtem Chlor auf Chlorschwefel dargestellt und als solche erkannt, nachdem sie vorher von ihm und von Marchand [3]) als krystallisirter Chlorschwefel beschrieben war. Die Darstellungsmethode Millons war aber weitläufig und führte kaum zu einem reinen Präparat; Michaelis lehrte dieselbe später auf leichte Weise in jeder beliebigen Menge zu erhalten. Sie bildet sich nach ihm durch Einwirkung von Vierfach-Chlorschwefel auf Chlorsulfosäure:

$$SCl_4 + SO_2 \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} = SO_2 \begin{matrix} O\text{–}SCl_3 \\ Cl \end{matrix} + HCl.$$

Man verfährt am besten folgendermaassen: In einen geräumigen Kolben bringt man 135 Thle. Einfach-Chlorschwefel und 233 Thle. Chlorsulfosäure, kühlt durch Schnee und Kochsalz auf — 13 bis — 18° ab und leitet nun anhaltend einen Strom trockenen Chlorgases durch eine

[1]) P. Behrend, Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1876, 1334. — [2]) Vergleiche Ed. Dubois, Bull. Acad. Belg. 42, 126. Derselbe glaubt, dass dem Chlorid die symmetrische Constitution Cl . O . S . O . Cl zukomme. — [3]) J. pr. Chem. 22, 507.

unten sehr weite Glasröhre (um das Verstopfen zu verhindern) ein. Es beginnt dann bald eine sehr bedeutende Gasentwickelung und nach einiger Zeit bildet sich, zuerst um das Einleitungsrohr und an den Wänden, eine feste Masse, welche sich schnell vermehrt, so dass der Kolbeninhalt bald eine feste, breiige, noch mit Flüssigkeit durchtränkte Masse bildet. Man zerstösst dann öfter mit einem Glasstabe die sich oben bildende feste Kruste und rührt gut um, damit das Chlor mit der ganzen Masse möglichst viel in Berührung kommt. Sobald der Kolbeninhalt völlig trocken und fest geworden, entfernt man die Kältemischung und leitet dann anhaltend weiter Chlor unter öfterem Umschütteln des Kolbens ein. Die anfangs rothe Masse entfärbt sich in Folge der Verflüchtigung des anhängenden Chlorschwefels immer mehr, so dass schliesslich eine beinahe weisse Masse zurückbleibt. Darauf leitet man unter öfterem Schütteln des Kolbens längere Zeit Kohlensäure ein, um das anhängende Chlor durch Kohlensäure zu vertreiben, und füllt die Masse schnell in sehr gut schliessende Glasstöpselgläser. Man erhält statt der berechneten Menge von 508 Thln. etwa 480 Thle. also 95 Proc. der reinen Verbindung [1]).

Das Schwefeloxytetrachlorid bildet eine weisse, krystallinische Masse, welche durch etwas anhängendes Chlor leicht gelblich gefärbt erscheint und dann dem Phosphorsuperchlorid sehr ähnlich sieht. Es hat einen eigenthümlichen, stark reizenden Geruch und greift besonders die Augen sehr heftig an. Mit Wasser zersetzt es sich sehr lebhaft mit heftigem Zischen (wie das Hydroxylchlorid) unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von schwefliger Säure, Schwefelsäure und Salzsäure. Millon glaubte, die reine Substanz zersetze sich nur in Salzsäure, Schwefelsäure und schweflige Säure und schrieb die auch von ihm beobachtete Schwefelabscheidung einer Spur von anhängendem Chlorschwefel zu. Dies ist jedoch nicht richtig, sondern die Schwefelausscheidung ist durch die Heftigkeit der Einwirkung auf das Wasser bedingt. Kühlt man in einem Probirrohr Wasser ab, bis ein Theil desselben gefroren ist, und setzt dann langsam in kleinen Portionen das Chlorid zu, so tritt keine Schwefelabscheidung ein und die Flüssigkeit enthält nur Salzsäure, Schwefelsäure und schweflige Säure:

$$S_2O_3Cl_4 + 4\,H_2O = SO_4H_2 + SO_3H_2 + 4\,HCl.$$

Lässt man das Tetrachlorid in schlecht geschlossenen Gefässen oder über Wasser unter einer Glocke stehen, so zerfliesst es allmälig unter Entwickelung von Chlor und schwefliger Säure zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche aus Pyroschwefelsäurechlorid und Thionylchlorür besteht. Wahrscheinlich verläuft die Reaction zunächst nach der Gleichung:

$$S_2O_3Cl_4 + H_2O = S_2O_4Cl_2 + 2\,HCl,$$

und die Verbindung $S_2O_4Cl_2$ zerfällt dann theilweis nach der Gleichung:

$$2\,S_2O_4Cl_2 = S_2O_5Cl_2 + SOCl_2 + SO_2,$$

theilweis nach der Gleichung:

$$S_2O_4Cl_2 = 2\,SO_2 + Cl_2.$$

[1]) Vergleiche F. Clausnizer, Ueber einige Schwefeloxychloride. Inauguraldissertation. Tübingen, 1878, S. 11.

Beim Erhitzen schmilzt das Tetrachlorid bei 57⁰, indem zugleich ein Theil unzersetzt in weissen, feinen Nadeln sublimirt. Erhitzt man längere Zeit auf 57 bis 60⁰, so tritt Zersetzung ein, indem sich Chlor und schweflige Säure entwickeln und Pyrosulfurylchlorid und Thionylchlorür entstehen:

$$4\,S_2O_3Cl_4 = S_2O_5Cl_2 + 5\,SOCl_2 + Cl_4 + SO_2.$$

Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht unter heftiger Reaction Chlorsulfosäure, Salzsäure und Schwefeldioxyd:

$$S_2O_3Cl_4 + 2\,SO_4H_2 = 3\,SO_3HCl + SO_2 + HCl,$$

mit Schwefelkohlenstoff unter äusserst stürmischer Reaction Phosgen, Kohlenoxyd, schweflige Säure, Chlorschwefel und Thionylchlorür:

$$7\,S_2O_3Cl_4 + 5\,CS_2 = 3\,COCl_2 + 2\,CO + 6\,SO_2 + 7\,S_2Cl_2 + 4\,SOCl_2.$$

Bei längerem Aufbewahren des Schwefeloxytetrachlorids in zugeschmolzenen Röhren wird es allmälig weich und zerfliesst zuletzt zu einer schwach gelben Flüssigkeit, ohne seine Zusammensetzung zu ändern. Dieselbe ergab sich als ein Gemisch von Thionylchlorür und Sulfurylchlorid [1]):

$$S_2O_3Cl_4 = SOCl_2 + SO_2Cl_2.$$

Bromide der Schwefelsäure.

Ein Sulfurylhydroxylbromid (Bromsulfosäure) ist bis jetzt nicht dargestellt und, wie es scheint, auch nicht existenzfähig. Schon Aimé [2]) fand, dass Schwefelsäureanhydrid Bromwasserstoffsäure absorbirt und zur rothen Flüssigkeit zerfliesst, es bildet sich dabei aber nicht Bromsulfosäure, sondern, wie Clausnizer [3]) gezeigt, Schwefeldioxyd, Brom und Schwefelsäure neben sehr wenig Bromschwefel:

$$\begin{aligned} SO_3 + 2\,BrH &= SO_2 + Br_2 + H_2O \\ SO_3 + H_2O &= SO_4H_2 \\ SO_2 + 4\,BrH &= SBr_4 + 2\,H_2O. \end{aligned}$$

Durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Schwefelsäure entsteht freies Brom, Schwefeldioxyd und Phosphorsäure:

$$10\,H_2SO_4 + 4\,PBr_5 = 10\,SO_2 + 10\,Br_2 + 4\,H_3PO_4 + 4\,H_2O.$$

[1]) Michaelis u. Mathias, Deutsch. Chem. Ges. Ber. 1873, 1452. F. Clausnizer, Ueber Schwefeloxychloride, S. 12. — [2]) J. Pharm. 21, 88. — [3]) Ueber Schwefeloxychloride, S. 41; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 2012. Ich kann diese Angaben nach eigenen schon vor Jahren angestellten, aber nicht veröffentlichten Versuchen durchaus bestätigen.

Ein Sulfurylbromid (SO_2Br_2) soll nach Odling [1]) durch Einwirkung von Brom auf Schwefeldioxyd im Sonnenlicht entstehen und eine weisse feste flüchtige Krystallmasse bilden, welche, mit schwefelsaurem Silber im zugeschmolzenen Glasrohre erhitzt, Bromsilber und Schwefelsäureanhydrid gibt. Sestini [2]) konnte jedoch so kein Sulfurylbromid erhalten und auch Melsens [3]) gelang weder auf diese noch auf andere Weise die Darstellung desselben.

Ein Schwefeloxytetrabromid ist nach Untersuchungen von Rose [4]) und von Clausnizer nicht darstellbar. Schwefelsäureanhydrid und Schwefeltetrabromid bilden zusammen Schwefeldioxyd und freies Brom:

$$2SO_3 + SBr_4 = 3SO_2 + 2Br_2.$$

Jodschwefelsäuren sind nicht bekannt. Schwefelsäureanhydrid wird durch Jodwasserstoffsäure sogleich zu Schwefeldioxyd reducirt, indem zugleich Wasser und freies Jod entstehen. Jod und Schwefeldioxyd vereinigen sich auch im directen Sonnenlicht nicht (Michaelis). Silvestro Zinno [5]) wollte durch Einwirkung von Jodamylum oder von Jod auf wässrige schweflige Säure eine Jodschwefelsäure und durch Einwirkung von Jod auf eine abgekühlte Lösung von schwefligsaurem Natrium jodschwefelsaures Natrium $Na_2SO_3J_2 + 10H_2O = SOJ_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{ONa}{ONa} + 10H_2O$ erhalten haben; diese Angaben sind aber nach Versuchen von Michaelis und Köthe [6]) unrichtig. Nach Pelouze und Fremy soll durch Destillation eines innigen Gemenges von Jod und schwefelsaurem Blei eine Verbindung SO_2J_2 entstehen (?).

Fluorwasserstoff wird nach Gore [7]) unter Zischen und starker Wärmeentwickelung von Schwefelsäureanhydrid absorbirt, indem eine farblose Flüssigkeit entsteht. Vitriolöl absorbirt ebenfalls Flusssäuredampf, derselbe wird aber beim Erhitzen unverändert wieder entwickelt (Pfaundler [8])).

Dischwefelsäure.

Pyroschwefelsäure, Doppelschwefelsäure.

Literatur: Marignac, Ann. Chem. Pharm. **88**, 230; Ann. chim. phys. [3] **39**, 184. — C. Schultz-Sellac, Pogg. Ann. **139**, 180; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1871, 109.

Formel: $H_2S_2O_7 = (SO_2)_2O(OH)_2$. Moleculargewicht = 178 (nach Stas 177·68). In 100: $SO_3 = 89·89$, $H_2O = 10·11$.

1) Chem. Soc. J. **7**, 2; Handbuch, deutsch von Oppenheim, Erlangen 1865, **1**, 169. — 2) Bull. soc. chim. **10**, 226. — 3) Compt. rend. **76**, 92. Auch mir ist die Darstellung dieser Verbindung niemals gelungen. — 4) Pogg. Ann. **44**, 327. — 5) N. Rep. Pharm. **20**, 449. — 6) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 999. — 7) Chem. Soc. J. (2) **7**, 368. — 8) Wien. Acad. Ber. **46**, 258.

Die Dischwefelsäure entsteht durch Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid mit Schwefelsäuremonohydrat:

$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7,$$

und ist in der sogenannten rauchenden Schwefelsäure oder dem Vitriolöl (Nordhäuser Vitriolöl) enthalten. Wie wir schon früher gesehen haben, entsteht durch Glühen von schwefelsaurem Eisenoxyd Schwefelsäureanhydrid und Eisenoxyd; ist dabei das Salz nicht völlig entwässert, so resultirt zugleich Schwefelsäurehydrat, welches sich mit dem Anhydrid zu Dischwefelsäure vereinigt, die sich in der überschüssigen Schwefelsäure löst, d. h. es entsteht rauchende Schwefelsäure.

Aus schwefelsaurem Eisenoxyd (Ferrisulfat) stammt nun die rauchende Schwefelsäure des Handels her. In früherer Zeit wurde ausschliesslich Eisenvitriol benutzt, daher der Name Vitriolöl. Der Eisenvitriol ist krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrosulfat); erhitzt man denselben, fast entwässert, auf angegebene Weise in einer Retorte, so wird zunächst der Rückhalt an Wasser ausgetrieben und in der Vorlage verdichtet, dann wird das Eisenoxydul des Salzes durch Sauerstoff aus der Schwefelsäure des Salzes in Eisenoxyd verwandelt, und in Folge davon entweicht Schwefeldioxyd. Zu dieser Oxydation des Eisenoxyduls liefert die Hälfte des Schwefelsäureanhydrids des Salzes den Sauerstoff, die andere Hälfte bleibt an das entstandene Eisenoxyd gebunden:

$$2\,FeSO_4 = \frac{FeO, SO_3}{FeO, SO_3} = Fe_2O_3, SO_3\,^{1)} + SO_2.$$

Bei gesteigerter Hitze entlässt schliesslich das basisch schwefelsaure Eisenoxyd das Schwefelsäureanhydrid; dieses wird von dem anfangs in der Vorlage verdichteten Wasser aufgenommen, es entsteht das Vitriolöl:

$$Fe_2O_3, SO_3 = Fe_2O_3 + SO_3.$$

Man gewinnt daher aus reinem Eisenvitriol nur die Hälfte des Schwefelsäureanhydrids, welches darin enthalten, die andere Hälfte zerfällt in Sauerstoff und Schwefeldioxyd. Es leuchtet ein, dass die Ausbeute an Schwefelsäureanhydrid sich in dem Maasse erhöhen muss, als vor der Destillation des Vitriols das Eisenoxydulsalz darin zu Eisenoxydsalz umgewandelt wurde. Diese Umwandlung erfolgt durch den Sauerstoff der Luft, wenn das Salz bei hinreichend hoher Temperatur calcinirt wird, aber es bleibt immer noch eine beträchtliche Menge Oxydulsalz übrig.

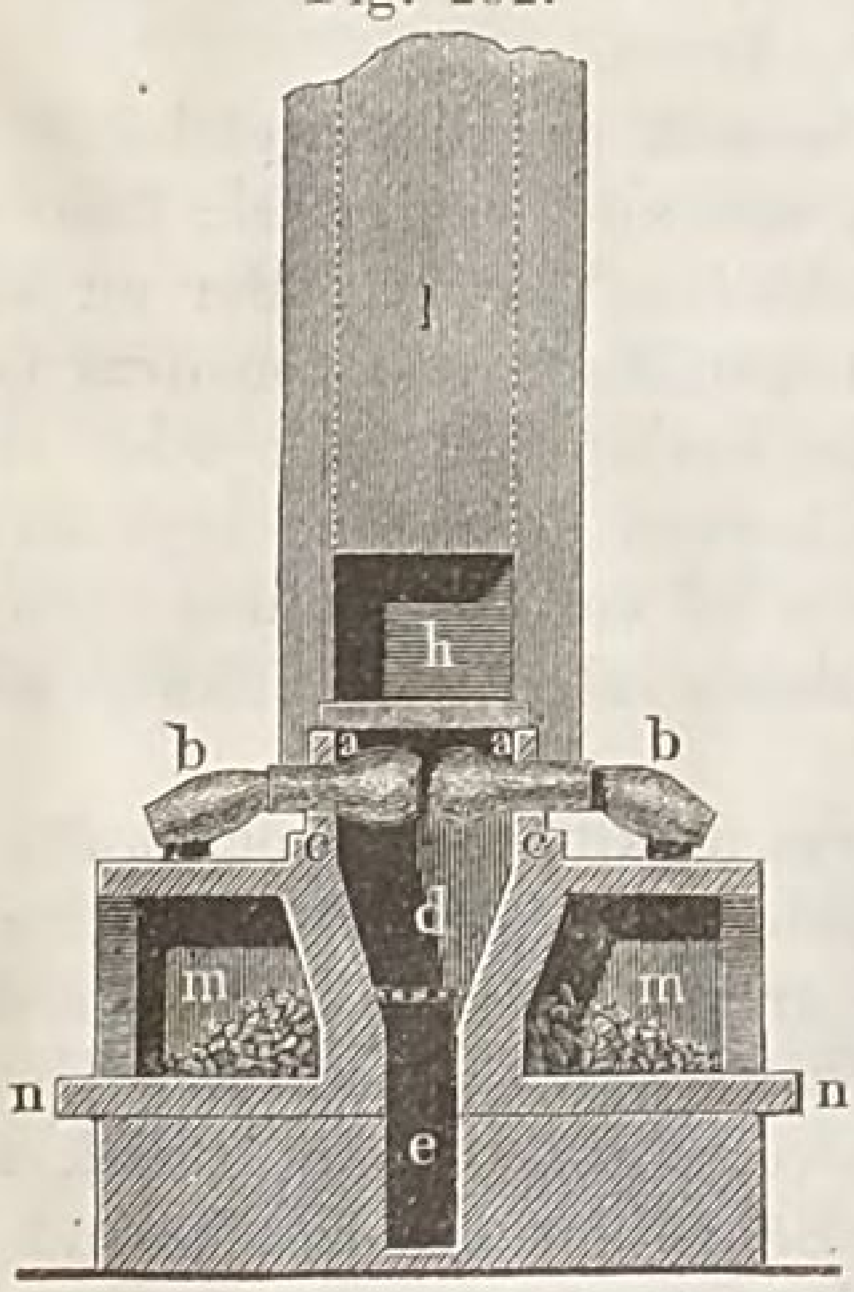
Bei der Fabrikation des Eisenvitriols aus Schwefelkies bildet sich durch Einwirkung der Luft neben schwefelsaurem Eisenoxydul zugleich schwefelsaures Eisenoxyd, und diese Bildung von Oxydsalz setzt sich beim Stehen und Verdampfen der Lauge fort. Da das Oxydsalz nicht krystallisirt, so bleibt der Antheil, welcher sich nicht als basisches Salz ausscheidet, in der Lauge zurück, aus welcher das Oxydulsalz, der Eisenvitriol, krystallisirt ist. Aus dieser eingedampften Mutterlauge und den Ablagerungen von basischem Oxydsalze bereitet man nun in den Vitriolbrenne-

1) Basisch schwefelsaures Eisen $= SO_2 \genfrac{}{}{0pt}{}{.\,O\,.\,FeO}{.\,O\,.\,FeO}$.

reien (Vitriolölfabriken) vorzugsweise das Vitriolöl. Selbstverständlich enthält die Mutterlauge auch noch Eisenvitriol, und oft kommt schwefelsaure Thonerde darin vor, die nichts nützt, da sie beim Glühen zwar alle Schwefelsäure entlässt, aber zerlegt in Schwefeldioxyd und Sauerstoff.

Die Destillation des trocknen Rückstandes, welcher durch Eindampfen der Mutterlauge und vorsichtiges Calciniren erhalten ist, wird in den Vitriolbrennereien, wie es Fig. 252 zeigt, aus röhrenartigen Retorten *a* aus feuerfester Thonmasse (Schmelztiegelmasse) bewerkstelligt und das Destillat wird in Vorlagen *b* von derselben Masse aufgefangen. Die Vorlagen treten mit ihrer Mündung in die Mündung der Retorte, damit nichts von dem Lutum aus Thon in die Säure fallen kann. Die Retorten liegen in zwei Reihen so neben einander, dass sie mit der Hinterwand gegen einander stossen; sie sind mit den Hälsen eingemauert. Bei neueren Oefen werden auch wohl zwei bis drei Reihen über einander gelegt. *d* ist der Feuerraum, welcher hinten in den Schornstein mündet. *m* ist ein hohler Raum neben der Feuerung, er dient zum Austrocknen und Calciniren der Salzmasse für die Destillation.

Fig. 252.



Jede Retorte erhält etwa $2^1/_2$ Pfund der calcinirten Masse, die man mittelst einer kleinen Blechschaufel einträgt. Ist die Masse nicht trocken genug, so lässt man beim Beginn der Destillation die Wasserdämpfe, so weit erforderlich, aus den Retorten entweichen, ehe man die Vorlagen anlegt; bei Anwendung von ganz trockner Substanz gibt man, im Gegentheil, einige Loth Wasser in die Vorlagen. Die Destillation dauert 24 bis 36 Stunden, zuletzt bei der stärksten Hitze, welche die Retorten ertragen können. Man nimmt dann die Vorlagen ab, zieht den Rückstand mittelst eines Kratzeisens aus den Retorten, beschickt diese sogleich wieder und legt die Vorlagen wieder vor, und zwar ohne sie von der Säure entleert zu haben, wenn nicht das Destillat von drei Füllungen der Retorten in dieselben gekommen ist. Die Ausbeute an Vitriolöl beträgt 45 bis 50 Proc. des Salzes, woraus hervorgeht, dass der grösste Theil desselben Eisenoxydsalz sein muss. Der Rückstand, ein unreines rothes Eisenoxyd, heisst *Caput mortuum*, *Colcothar Vitrioli*, und wird als ordinäre rothe Anstrichfarbe (Englischroth), auch zum Poliren benutzt. Bei Nordhausen am Harze befanden sich früher fast ausschliesslich die Vitriolölbrennereien; daher der Name Nordhäuser Vitriolöl, Nordhäuser Schwefelsäure. Jetzt hat der Harz keine derartige Anstalt mehr, es kommt die rauchende Säure vorzüglich aus Böhmen, wo sie hauptsächlich auf den Starke'schen Werken bei Bras und Kasnau und zu Bykoo und Davidsthal dargestellt wird. Es wurden dort im Jahre 1873 etwa 3 000 000 Kg der Säure dargestellt. Als Rohmaterial dient hauptsächlich der dort auftretende Vitriolschiefer, welcher neben Kohle 1 bis 31 Proc. Schwefelkies enthält.

Wegen des grossen Unterschiedes im Preise des rauchenden Vitriolöls und der englischen Schwefelsäure — der Preis der letzteren ist weit niedriger — bereiten die Vitriolölfabrikanten jetzt bisweilen das rauchende Vitriolöl mit Hülfe der englischen Schwefelsäure. Sie geben nämlich englische Schwefelsäure in die Vorlagen und destilliren wasserfreie Schwefelsäure aus sehr getrocknetem Vitriol in dieselbe. Begreiflich finden sich dann im Vitriolöl alle die Verunreinigungen, welche in der englischen Schwefelsäure vorkommen, namentlich Blei, Arsen.

Welche Concentration, d. h. welchen Gehalt an Dischwefelsäure das Vitriolöl hat, hängt begreiflich davon ab, wie viel wasserfreie Säure der Fabrikant zu dem in den Vorlagen verdichteten Wasser, oder zu der in die Vorlage gebrachten englischen Säure treten lässt, also von dem Grade der Trockenheit der Salzmasse und ob die Vorlagen früher oder später angelegt werden u. s. w. In neuerer Zeit kommt auch eine krystallisirte Dischwefelsäure in den Handel. Dieselbe wird vermittelst des nach dem S. 648 beschriebenen Winkler'schen Verfahren erhaltenen Schwefelsäureanhydrids dargestellt.

Das gewöhnliche Vitriolöl ist eine etwas dickflüssige, höchst ätzende, saure Flüssigkeit. Ursprünglich völlig farblos, hat es doch meistens eine bräunliche Farbe, weil es durch jede Spur organischer Substanz, ja durch den Staub der Luft gefärbt wird (siehe unten). Sein specifisches Gewicht ist nach dem Gehalte an wasserfreier Säure verschieden, etwa 1·854, wobei es nach Wittstein 10·7 Proc. wasserfreier Säure enthält. Es kommt jetzt nicht selten, aber weit ärmer an wasserfreier Säure vor.

An der Luft bildet das Vitriolöl weisse Nebel (es raucht, wie man sagt); es dunstet nämlich wasserfreie Säure aus demselben ab und diese wird durch die Feuchtigkeit der Luft zu Nebelbläschen des wenig flüchtigen Hydrats verdichtet. Bei gelindem Erwärmen gibt es begreiflich ebenfalls wasserfreie Schwefelsäure aus, welche auf diese Weise aus demselben zu erhalten ist. Sein Siedepunkt liegt um so niedriger, je reicher an wasserfreier Säure es ist. Es wird zur Auflösung des Indigos bei der Bereitung von Stiefelwichse, zur Fabrikation des künstlichen Alizarins (krystallisirte Säure) und in chemischen Laboratorien benutzt.

Die reine Dischwefelsäure scheidet sich aus stark rauchender Schwefelsäure beim Erkalten in grossen Krystallen oder als durchsichtige krystallinische Masse aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 35° schmelzen (Marignac). Leichter erhält man sie nach Schultz-Sellac durch Mischen von Schwefelsäure mit flüssigem Schwefelsäureanhydrid in erforderlichem Verhältniss. Ueberwiegt das Anhydrid in der Mischung, so bleibt ein Theil flüssig und ist die Menge des Anhydrids sehr gross, so scheidet sich nur dieses theilweise beim Abkühlen in der schwer schmelzbaren Modification aus. Es ist vortheilhaft, einen kleinen Ueberschuss des Anhydrids anzuwenden und die erhaltenen Krystalle unter einer Glocke über nicht völlig concentrirte Schwefelsäure auszubreiten; aus der anhängenden Flüssigkeit entweicht alsdann der Ueberschuss von Anhydrid und dieselbe erstarrt. Die trocknen Krystalle zeigen durchaus keine Dampfspannung des Anhydrids und werden durch einen trocknen Luftstrom nicht zersetzt. Dagegen zeigt die Dischwefelsäure, wenn sie durch Ueberschmelzung, wozu dieselbe sehr geneigt ist, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, eine geringe aber merkliche Dampfspannung des Anhy-

drids. Beim Erhitzen zerfällt sie leicht, vollständig bei der Destillation in Schwefelsäurehydrat und Schwefelsäureanhydrid. Synthetisch soll sie sich, wie schon früher (S. 726) angegeben, durch Einwirkung von Chlorsulfosäure auf Schwefelsäuremonohydrat erhalten lassen:

$$SO_2{}^{OH}_{Cl} + SO_2{}^{OH}_{OH} = (SO_2)_2O{}^{OH}_{OH} + HCl.$$

Mit flüssigem Schwefeldioxyd ist sie in einer zugeschmolzenen Röhre mischbar. — Nach Jacquelain[1]) und nach Wackenroder[2]) scheidet sich aus mit Schwefelsäureanhydrid gesättigtem Vitriolöl beim Abkühlen ein Hydrat von der Zusammensetzung $3H_2O, 4SO_3$ aus, das in dünnen durchsichtigen Prismen krystallisirt und nach Jacquelain bei 26⁰, nach Wackenroder bei 10⁰ schmilzt. Schultz-Sellac konnte diese Verbindung nicht erhalten.

Nach R. Weber[3]) entsteht durch vorsichtigen Zusatz von englischer Schwefelsäure zu gewöhnlichem Anhydrid eine Verbindung

$$H_2S_4O_{13} = 4SO_3 + H_2O$$

in spiessigen Krystallen, die bei 8 bis 10⁰ schmelzen. Ein Ueberschuss von englischer Schwefelsäure verhindert die Ausscheidung der Verbindung. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sie ein dickflüssiges Liquidum, welches an der Luft stark raucht und das spec. Gewicht 1·983 besitzt.

Die Dischwefelsäure hat die Constitution $\begin{matrix} SO_2\langle^{OH} \\ \rangle O \\ SO_2\langle_{OH} \end{matrix}$. Man kann sie sich aus 2 Mol. Schwefelsäurehydrat entstanden denken, in welchen je eine Hydroxylgruppe durch ein zweiwerthiges Sauerstoffatom ersetzt ist:

$$\begin{matrix} SO_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \\ SO_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \end{matrix} = \begin{matrix} SO_2\langle^{OH} \\ \rangle O \\ SO_2\langle_{OH} \end{matrix} + H_2O.$$

Auch Salze der Säure sind bekannt; das neutrale Kaliumsalz entsteht durch directe Addition von Schwefelsäureanhydrid zu erhitztem neutralem Kaliumsulfat[4]), oder durch vorsichtiges Erhitzen von saurem Kaliumsulfat:

$$K_2SO_4 + SO_3 = K_2S_2O_7$$
$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O.$$

Die Bildung des Kaliumdisulfats nach der ersten Gleichung ist von Wärmeentwickelung begleitet. Nach Berthelot[5]) werden pro Molecül 26000 Wärmeeinheiten frei. Beim Lösen des Salzes in Wasser entsteht saures Kaliumsulfat. 1 Mol. entwickelt dabei 8600 Wärmeeinheiten.

[1]) Ann. chim. phys. (3) **30**, 343. — [2]) Arch. Pharm. (2) **87**, 267. — [3]) Pogg. Ann. **159**, 313. — [4]) Schultz-Sellac, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1871, 110. — [5]) Compt. rend. **77**, 24; Chem. Centr. 1873, 603.

Digerirt man Kaliumdisulfat mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat, so entsteht nach Drechsel[1]) viel unterschwefligsaures Kalium $SO_2\begin{matrix}OK\\SK\end{matrix}$:

$$\begin{matrix}SO_2\langle^{OK}\\ \rangle O\\ SO_2\langle_{OK}\end{matrix} + 2KSH = SO_2\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix} + SO_2\begin{matrix}OK\\SK\end{matrix} + SH_2.$$

Bei der Digestion mit Natriumalkoholat C_2H_5ONa ätherschwefelsaures Salz:

$$\begin{matrix}SO_2\langle^{OK}\\ \rangle O\\ SO_2\langle_{OK}\end{matrix} + C_2H_5ONa = SO_2\begin{matrix}OK\\ONa\end{matrix} + SO_2\begin{matrix}OK\\OC_2H_5.\end{matrix}$$

Andere Salze der Dischwefelsäure entstehen beim Auflösen von Sulfaten in rauchender Schwefelsäure und scheiden sich aus dieser Lösung beim Stehen in Krystallen ab. Auch saure Salze, wie z. B. KHS_2O_7, sind bekannt (Schultz-Sellac).

Chlorid der Dischwefelsäure.

Pyrosulfurylchlorid, Schwefelsäureoxychlorid.

Literatur: H. Rose, Pogg. Ann. **44**, 291. — Rosenstiehl, Compt. rend. **53**, 658. — Schützenberger, Compt. rend. **69**, 352; Ann. Chem. Pharm. **154**, 375. — H. E. Armstrong, J. pr. Chem. (2) **1**, 244; Deutsch. chem. Ges. Ber. **2**, 712; **3**, 730. — Proudhomme, Compt. rend. **70**, 1137; Ann. Chem. Pharm. **156**, 342. — A. Michaelis, Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Nat. **6**, 235, 240 u. 292; Zeitschr. Chem. (2) **7**, 149 u. 152.

Formel: $S_2O_5Cl_2 = \begin{matrix}SO_2\langle^{Cl}\\ \rangle O.\\ SO_2\langle_{Cl}\end{matrix}$ Moleculargewicht = 215 (nach Stas = 214·490). In 100: S = 29·77, O = 37·21, Cl = 33·02.

Dies Chlorid wird am einfachsten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäureanhydrid oder auf Chlorsulfosäure dargestellt:

$$2SO_3 + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + POCl_3$$
$$2SO_3HCl + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + POCl_3 + 2HCl.$$

In der Kälte geht die Einwirkung nur sehr langsam vor sich, man bringt deshalb die Substanzen (16 Thle. SO_3 und 21 Thle. PCl_5 oder

[1]) J. pr. Chem. (2) **5**, 367.

8 Thle. SO_3HCl und 7 Thle. PCl_5) in einen Kolben und erwärmt am Rückflusskühler. Gegen Ende der Einwirkung entweichen immer etwas Chlor und schweflige Säure, die Producte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf schon gebildetes Pyrosulfurylchorid. Zuletzt trennt man letzteres von dem Phosphoroxylchlorid durch fractionirte Destillation.

H. Rose stellt die Verbindung durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Einfach-Chlorschwefel dar:

$$5SO_3 + S_2Cl_2 = S_2O_5Cl_2 + 5SO_2.$$

Man sättigt durch eine Kältemischung gekühlten Chlorschwefel mit Schwefelsäureanhydrid und unterwirft das Product der Destillation. Auch durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Kochsalz lässt sich die Verbindung darstellen. Es entsteht dann zugleich pyroschwefelsaures Natrium:

$$2NaCl + 4SO_3 = S_2O_5Cl_2 + Na_2S_2O_7.$$

Man destillirt in eine Retorte wasserfreie Schwefelsäure, bringt geschmolzenes und gepulvertes Kochsalz hinzu und destillirt bis zum Schmelzen des Rückstandes. Das Destillat wird über Kochsalz rectificirt. Auch auf noch mannigfach andere Weise bildet sich das Pyrosulfurylchlorid. So nach Armstrong und nach Schützenberger, wenn man wasserfreie Schwefelsäure auf Vierfach-Chlorkohlenstoff einwirken lässt:

$$CCl_4 + 2SO_3 = COCl_2 + S_2O_5Cl_2.$$

Nach Armstrong durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Chloroform neben Chlorsulfosäure:

$$CHCl_3 + 2SO_3 = CO + S_2O_5Cl_2 + HCl$$
$$SO_3 + HCl = SO_3HCl,$$

oder durch Einwirkung derselben Substanz auf Anderthalb-Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 neben Chlorkohlenoxyd, Schwefligsäureanhydrid und Trichloracetylchlorid. Nach Gustavson[1]) entsteht es durch Einwirkung von Chlorsilicium und nach Michaelis durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid (beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 160°) oder von Thionylchlorür auf Schwefelsäureanhydrid:

$$6SO_3 + 2POCl_3 = 3S_2O_5Cl_2 + P_2O_5$$
$$2SO_3 + SOCl_2 = S_2O_5Cl_2 + SO_2.$$

Das Pyrosulfurylchlorid bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei 146° siedet und bei 18° ein specif. Gewicht von 1·819 besitzt. In Wasser sinkt es unter und zersetzt sich allmälig zu Salzsäure und Schwefelsäure:

$$S_2O_5Cl_2 + 3H_2O = 2SO_4H_2 + 2HCl.$$

Durch diese langsame Zersetzung unterscheidet es sich leicht von dem ihm sonst sehr ähnlichen Sulfurylhydroxylchlorid, welches sich mit Wasser unter heftigem Zischen sogleich zersetzt. In höherer Temperatur wird es in Chlor, Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäureanhydrid zerlegt. Die

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 332 (Corresp.).

Dampfdichte fand H. Rose zu 4·329 bis 4·586, Rosenstiehl zu 3·76, bei 202⁰ zu 5·66, die berechnete ist 7·45.

Mit Phosphorpentachlorid entsteht Schwefligsäureanhydrid, Chlor und Phosphoroxychlorid, sowohl beim Erwärmen, als auch beim langsamen Einwirken in der Kälte [1]):

$$S_2O_5Cl_2 + PCl_5 = 2SO_2 + 2Cl_2 + POCl_3.$$

Mit Phosphorchlorür entsteht schon in der Kälte Schwefligsäureanhydrid, Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid (Michaelis):

$$S_2O_5Cl_2 + 2PCl_3 = 2SO_2 + PCl_3O + PCl_5.$$

Mit Kochsalz bildet es unter starker Wärmeentwickelung eine feste, durchscheinende, nicht rauchende Masse, welche beim Erhitzen Chlor, Schwefligsäureanhydrid, dischwefelsaures Natrium und unzersetztes Pyrosulfurylchlorid gibt (H. Rose).

Unterschweflige Säure.

Thioschwefelsäure.

Literatur: Gay-Lussac, Ann. chim. phys. 85, 191. — Herschel, Ed. Pil. J. 1, 8, 396; 2, 154. — Kessler, Pogg. Ann. 74, 274; Ann. Chem. Pharm. 68, 231.

Formel: $H_2S_2O_3 = SO_2\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix}$. Moleculargewicht = 114 (nach Stas = 113·84). In 100: H = 1·75, S = 56·14, O = 42·11.

Die Säure ist weder wasserfrei (als Anhydrid S_2O_2) noch als solche, sondern nur in Salzen gekannt. Sie zerfällt nämlich bei dem Versuche, sie aus einem Salze durch eine stärkere Säure abzuscheiden, in schweflige Säure und Schwefel [2]):

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S.$$

Wegen dieses Verhaltens hielt man früher die Unterschwefligsäure-Salze für Verbindungen von Schwefligsäure-Salzen mit Schwefel, für geschwefelte Schwefligsäure-Salze. Thomson und Gay-Lussac muthmaassten zuerst, dass in ihnen eine eigenthümliche Säure enthalten sei, was später durch Herschel bestätigt wurde.

[1]) A. Geuther, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 925. Bei der Einwirkung im zugeschmolzenen Rohr entsteht durch Einwirkung von PCl_5 auf SO_2, auch $SOCl_2$. — [2]) In sehr verdünnter Lösung ist das Hydrat, wenn auch nur kurze Zeit, beständig (H. Rose, A. Michaelis).

Die Unbeständigkeit der unterschwefligen Säure drückt sich auch in ihrer Bildungswärme aus, indem dieselbe, nicht wie bei den vorhergehenden Säuren positiv, sondern negativ ist. Bei der Bildung des Anhydrids S_2O_2 aus SO_2 und S und Lösen in Wasser würden 1570 Wärmeeinheiten, bei der Bildung des Hydrats aus gelöstem H_2SO_3 und Schwefel 9270 Wärmeeinheiten verbraucht werden. Die Bildungswärme des Hydrats aus den Elementen ist positiv, da die des Wassers hinzukommt, nämlich (S_2, O_3, H_2, aq) 137860 Wärmeeinheiten. Bei der Oxydation der unterschwefligen Säure zu Schwefelsäure werden 215300 Wärmeeinheiten entwickelt[1]).

Unterschwefligsäure-Salze entstehen auf sehr mannigfache Weise. Neutrales schwefligsaures Kalium oder -Natrium werden in unterschwefligsaures Kalium oder -Natrium verwandelt, wenn man ihre concentrirten Lösungen — durch Sättigen einer Lösung von kohlensaurem Kalium oder -Natrium mit Schwefligsäuregas erhalten (S. 633) — mit Schwefelblumen kocht, indem 1 Atom Schwefel an die schweflige Säure tritt:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Beim Kochen von Alkalilauge oder Kalkmilch mit Schwefel, beim Schmelzen von Alkalihydraten oder kohlensauren Alkalien mit Schwefel in nur mässig hoher Temperatur, entstehen neben Supersulfureten (Polysulfureten) der Metalle, Unterschwefligsäure-Salze (Seite 553). Trägt man z. B. in siedende Natronlauge Schwefel ein, so lange sich derselbe löst, so entsteht eine Lösung von 2 Mol. Natriumpentasulfuret (Fünffach-Schwefelnatrium) und 1 Mol. unterschwefligsauren Natriums:

$$6NaOH + 12S = 2Na_2S_5 + Na_2S_2O_3 + 3H_2O.$$

In der auf diese Weise entstandenen Lösung (Schwefelleberlösung, a. a. O.) kann das Sulfuret (das Schwefelnatrium) auf verschiedene Weise ebenfalls in Unterschwefligsäure-Salz umgewandelt werden. Lässt man die Lösung an der Luft stehen, so erfolgt die Umwandlung allmälig durch den Sauerstoff der Luft, und der überschüssig vorhandene Schwefel scheidet sich ab:

$$Na_2S_5 + 3O = Na_2S_2O_3 + S_3.$$

Die Umwandlung ist vollständig erfolgt, wenn die gelbe Farbe der Lösung, die von dem Supersulfurete herrührt, verschwunden ist.

Auf gleiche Weise ändern sich auch die übrigen Sulfurete des Natriums (auch des Kaliums, Ammoniums, Calciums) in Unterschwefligsäure-Salz um, wenn man ihre Lösungen der Einwirkung der Luft aussetzt. Das Natriumbisulfuret (Zweifach-Schwefelnatrium) enthält gerade so viel Schwefel, als zur Bildung von Unterschwefligsäure-Salz erforderlich ist, die Umwandlung erfolgt deshalb bei ihm ohne Ausscheidung von Schwefel:

$$Na_2S_2 + 3O = Na_2S_2O_3.$$

In dem Natriumsulfurete (Einfach-Schwefelnatrium) ist nicht hinreichend Schwefel enthalten; es liefert zugleich Kohlensäure-Salz, indem die Kohlensäure der Luft mitwirkt:

$$2Na_2S + O_4 + CO_2 = Na_2S_2O_3 + Na_2CO_3.$$

[1]) Thomsen, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533.

Die Umwandlung der verschiedenen Sulfurete in Unterschwefligsäure-Salz kann in den fraglichen Lösungen ferner mittelst schwefliger Säure oder deren Salze bewerkstelligt werden. Dies ist im Allgemeinen der bequemste Weg der Umwandlung. Leitet man z. B. in die Lösungen Schwefligsäuregas oder setzt man nach und nach eine Lösung des betreffenden Schwefligsäuresalzes zu derselben, bis zur vollständigen Entfärbung, so scheidet sich eine beträchtliche Menge Schwefel aus und die Lösungen enthalten dann nur Unterschwefligsäure-Salz:

$$2\,Na_2S_5 + 3\,SO_2 = 2\,Na_2S_2O_3 + 9\,S.$$

Ist nicht Pentasulfuret in der Lösung, sondern ein an Schwefel ärmeres Sulfuret, so erfolgt begreiflich die Umwandlung in Unterschwefligsäure-Salz unter Ausscheidung einer entsprechend geringen Menge von Schwefel, z. B.:

$$2\,Na_2S + 3\,SO_2 = 2\,Na_2S_2O_3 + S$$

oder

$$2\,Ca\,S + 3\,SO_2 = 2\,Ca\,S_2O_3 + S.$$

Die Umwandlung der fraglichen Sulfurete in Unterschwefligsäure-Salz kann auch schliesslich noch durch chromsaures Kalium herbeigeführt werden. Tröpfelt man z. B. in die durch Kochen von Kalilauge mit Schwefel entstandene Lösung von unterschwefligsaurem Kalium und Kaliumpentasulfuret (Fünffach-Schwefelkalium), eine ebenfalls heisse Lösung von zweifach-chromsaurem Kalium, so entsteht, unter Ausscheidung von Chromoxydhydrat, aus dem Schwefelkalium unterschwefligsaures Kalium und es wird Kaliumhydrat in der Flüssigkeit frei:

$$2\,K_2S_5 + 4\,K_2Cr_2O_7 + H_2O = 5\,K_2S_2O_3 + 4\,Cr_2O_3 + 2\,KOH.$$

Die Lösung des Chromsäuresalzes muss nach und nach in kleinen Portionen zugesetzt werden und man muss mit dem Zusetzen einer neuen Portion derselben jedesmal so lange warten, bis das ausgeschiedene Chromoxydhydrat eine reine grüne Farbe angenommen hat (Döpping und Kessler[1])).

Nach Spring[2]) bildet sich unterschwefligsaures Salz durch Behandeln eines Gemisches von Natriumsulfid und Natriumsulfit mit Jod:

$$Na_2S + Na_2SO_3 + J_2 = Na_2S_2O_3 + 2\,NaJ.$$

Auch entsteht es durch Wasserabgabe aus hydroschwefligsaurem Natrium (Seite 643):

$$2\,SO_2NaH = S_2O_3Na_2 + H_2O$$

und wenig unterschweflige Säure, wie wir schon früher (S. 552) gesehen, bei Einwirkung von Wasserdampf auf geschmolzenen Schwefel.

Das Specielle der Bereitung der Unterschwefligsäure-Salze wird bei den betreffenden Basen mitgetheilt werden, da es hier nur Zweck ist, die Art und Weise der Entstehung der Säure zu erklären (siehe namentlich unterschwefligsaures Natrium).

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1157. — [2]) Pogg. Ann. **74**, 275.

Die Unterschwefligsäure-Salze (Hyposulfite oder Thiosulfate) sind leicht von den Salzen der anderen Säuren des Schwefels zu unterscheiden. Gibt man nämlich zu der Lösung eines Unterschwefligsäure-Salzes eine der stärkeren Säuren, z. B. verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, so bleibt die Lösung im ersten Augenblicke klar und geruchlos, aber sehr bald trübt sie sich, Schwefel fällt nieder, und der Geruch lässt erkennen, dass schweflige Säure entstanden ist [1]). Die, durch die stärkere Säure frei gemachte unterschweflige Säure kann nämlich, wie schon oben gesagt, im freien Zustande (als Hydrat) nicht bestehen, sondern zerfällt in Schwefel und schweflige Säure:

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S.$$

Es versteht sich von selbst, dass in Wasser unlösliche Salze, beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, auf gleiche Weise zersetzt werden. Dies ist das besonders charakteristische und das unterscheidende Verhalten der Salze.

Die Alkalisalze der Säure sind leicht löslich in Wasser; auch das Calciumsalz und Strontiumsalz sind leicht löslich, aber das Baryumsalz ist schwer löslich und noch mehr das Bleisalz [2]). Die unlöslichen oder schwer löslichen Salze werden meistens von Lösungen der unterschwefligsauren Alkalien gelöst, indem lösliche Doppelsalze entstehen. Dies ist bei der Bereitung derselben, durch Wechselzersetzung, zu berücksichtigen.

In allen Unterschwefligsäure-Salzen wird die Säure bei Glühhitze zerstört; in einer geglühten Masse kann sich daher nie Unterschwefligsäure-Salz finden. Die Zersetzungsproducte, welche die Salze beim Erhitzen geben, sind nach der Base des Salzes verschieden. Aus den Alkalisalzen entsteht ein Gemenge von Schwefelsäure-Salz und Schwefelmetall:

$$4\,Na_2S_2O_3 = 3\,Na_2SO_4 + Na_2S_5.$$

Andere Salze geben Schwefel und Schwefelwasserstoff aus, mit Zurücklassung von Schwefelsäure-Salzen und Schwefelmetallen. Selbst die siedenden Lösungen der Salze entwickeln Schwefelwasserstoff, indem zugleich Schwefelsäure-Salz entsteht (Pelouze). Ist das Metall des Salzes durch Schwefelwasserstoff fällbar, so scheidet sich Schwefelmetall aus. Die Lösung des Calciumsalzes lässt Schwefel fallen, indem schwefligsaures Calcium entsteht.

Eine Lösung von Zinnchlorür bringt in den Lösungen der Unterschwefligsäure-Salze allmälig einen braunen Niederschlag hervor. — Eine Lösung von Kupferoxydsalz verursacht anfangs keine Reaction, beim Kochen aber entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer und die Lösung enthält dann Schwefelsäure-Salz. — Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt sogleich einen schwarzen Niederschlag; eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd einen reichlichen, citrongelben Niederschlag (Wackenroder); eine Lösung von salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der schnell gelb,

[1]) Nach Spring bildet sich dabei zugleich Trithionsäure, nach älteren Untersuchungen Pentathionsäure.

[2]) Pelouze und Fremy glaubten durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff eine haltbare Lösung von Unterschwefligsäure darstellen zu können. Die Lösung enthält aber wahrscheinlich Tetra- oder Pentathionsäure.

dann braun, dann schwarz wird (Schwefelsilber), eine **Eisenchlorid**-lösung eine dunkel violette Färbung, die in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch verschwindet. Eine Lösung von **Quecksilbercyanid** gibt, wenn nicht freie Säure vorhanden ist, nur bei anhaltendem Kochen einen geringen schwarzen Niederschlag (siehe unten). Concentrirte Lösungen von essigsaurem Blei und Chlorbaryum fällen weiss.

Die Lösungen der Alkalisalze der unterschwefligen Säure lösen frisch gefälltes Chlorsilber und Jodsilber zu einer süss schmekenden Flüssigkeit auf; es entstehen Unterschwefligsäure-Doppelsalze:

$$Na_2S_2O_3 + AgCl = NaAgS_2O_3 + NaCl.$$

Wenn man ein neutrales Unterschwefligsäure-Salz mit Oxydationsmitteln behandelt, z. B. mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium, oder mit Salpetersäure, so entsteht aus der unterschwefligen Säure doppelt so viel Schwefelsäure als erforderlich ist, um die Base des Salzes in neutrales Schwefelsäure-Salz zu verwandeln. Dies beweist, dass in 1 Mol. der Säure 2 Mol. Schwefel enthalten sind.

Die Zusammensetzung der Säure, das Verhältniss des Schwefels zum Sauerstoff in derselben lassen sich durch Verwandlung des Baryumsalzes in schwefelsaures Baryum und Schwefelsäure und Bestimmung der Menge des Baryums und des Schwefels ermitteln (vergleiche bei Unterschwefelsäure).

Kocht man eine mit **Quecksilbercyanid** (Cyan-Quecksilber) vermischte Lösung eines Unterschwefligsäure-Salzes — indem man tropfenweise, während des Kochens, Salpetersäure zusetzt, so lange noch dadurch ein gelber Niederschlag entsteht —, bis der Niederschlag schwarz geworden ist, so sind, unter Entweichen von Cyanwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Schwefelquecksilber (HgS) entstanden:

$$H_2S_2O_3 + H_2O + HgCy_2 = H_2SO_4 + HgS + 2HCy.$$

Aus der Menge des Schwefels in der Schwefelsäure und in dem Schwefelquecksilber erfährt man die Menge des Schwefels in der unterschwefligen Säure (**Kessler**[1]) (siehe Trithionsäure).

Gibt man zur Lösung eines Unterschwefligsäure-Salzes Jod, so entstehen Jodid und Tetrathionsäure-Salz, z. B.:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

Durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Hypophosphite entstehen Chlormetall, Thionylchlorür, Phosphoroxychlorid und wahrscheinlich Phosphorsulfochlorid[2]).

Von den Unterschwefligsäure-Salzen ist das Natriumsalz, welches in grossen der Formel: $Na_2S_2O_3 + 5aq.$ entsprechenden Krystallen anschiesst, das bemerkenswertheste, weil es mannigfache und sehr wichtige Verwendungen erleidet (siehe das Salz).

Die Bildungswärme des unterschwefligsauren Kaliums aus seinen Elementen beträgt nach **Berthelot**[3]) 274000 Wärmeeinheiten pro Molecül.

[1]) Pogg. Ann. **74**, 269. — [2]) Buchanan, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 485. — [3]) Compt. rend. **82**, 400; Ann. chim. phys. (5) **9**, 156.

Die Constitution der unterschwefligen Säure wird jetzt ziemlich allgemein als

$$SO_2 \begin{matrix} OH \\ SH \end{matrix}$$

angenommen. Sie ist danach eine Schwefelsäure, in welcher der Sauerstoff einer Hydroxylgruppe durch Schwefel ersetzt ist. Schon Koene[1]) stellte eine dem ähnliche Ansicht auf, indem er das Anhydrid (S_2O_2) als geschwefeltes Schwefelsäureanhydrid ($S.O_2S$) auffasste. Die jetzige Formel rührt von Odling her. Derselbe hielt es später für wahrscheinlich[2]), dass die unterschweflige Säure einbasisch und $H.(HSO_2)$ zusammengesetzt sei ($2H_2S_2O_3 = H_2O + H_2SO_2$), drang aber damit nicht durch[3]) und jetzt ist diese Ansicht durch die Darstellung der hydroschwefligen Säure erledigt. Andere Chemiker (Blomstrand[4]), Buchanan[5])) halten die Constitutionsformel für unrichtig, weil die Säure wenig Beziehung zur Schwefelsäure, dagegen viel zu schwefliger Säure hat, und Michaelis[6]) hat deshalb die Formel

$$SO \begin{matrix} OH \\ O-SH \end{matrix}$$

dafür aufgestellt. Danach ist die unterschweflige Säure eine schweflige Säure $SO \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$, in welcher ein Hydroxylwasserstoff durch die einwerthige Gruppe SH ersetzt ist.

Drechsel[7]) macht darauf aufmerksam, dass zwei isomere unterschweflige Säuren möglich sind[8]), wenn man sie als Thioschwefelsäure betrachtet, nämlich:

$$SO.S \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \text{ und } SO_2 \begin{matrix} OH \\ SH \end{matrix}$$

und glaubt, dass die gewöhnliche unterschweflige Säure die erstere Formel besitze. Er gibt an, dass er eine isomere Säure unter Händen zu haben glaube, hat aber seitdem (1871) nichts weiter über diese mitgetheilt. Dass ein Atom Metall in den unterschwefligsauren Salzen an Schwefel gebunden ist, wird durch die von H. Bunte[9]) ausgeführte Darstellung des

[1]) Bull. de l'Acad. des sc. à Brux. **10**, 52. — [2]) Chem. News **29**, 153. — [3]) Schorlemmer, Chem. Soc. J. (2) **7**, 254; Williamson, Chem. Soc. J. (2) **7**, 259. — [4]) Chemie der Jetztzeit, Heidelberg, 1869, 258. — [5]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 485.

[6]) Unter Voraussetzung, dass der Schwefel in der schwefligen Säure vierwerthig, in der Gruppe SH zweiwerthig sei.

[7]) J. pr. Chem. (2) **4**, 20.

[8]) Unter Voraussetzung, dass der Schwefel in der Schwefelsäure sechswerthig ist. Bei der unwahrscheinlichen Annahme der Zweiwerthigkeit des Schwefels wären sechs isomere möglich:

1) HS.S.O.O.OH
2) HS.O.O.S.OH
3) HS.O.S.O.OH
4) HS.O.O.O.SH
5) HO.S.S.O.OH
6) HO.S.O.S.OH.

[9]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 646.

äthylunterschwefligsauren Natriums $C_2H_5S_2O_3Na$ sehr wahrscheinlich. Dies entsteht durch Erwärmen von Bromäthyl (C_2H_5Br) mit einer wässrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium

$$Na_2S_2O_3 + C_2H_5Br = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\} S_2O_3 + NaBr$$

oder nach Spring[1]), wenn man ein Gemenge von Mercaptan und schwefligsaurem Natrium mit Jod behandelt:

$$C_2H_5SH + Na_2SO_3 + 2J = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\} S_2O_3 + NaJ + HJ.$$

Mit Säuren zerfällt dasselbe in Schwefelsäure und Mercaptan:

$$SO_2\begin{matrix}SC_2H_5\\ONa\end{matrix} + H_2O = SO_2\begin{matrix}OH\\ONa\end{matrix} + C_2H_5SH.$$

Bei der Destillation bildet es Zweifach-Schwefeläthyl, Natriumsulfat und Schwefligsäureanhydrid:

$$2SO_2\begin{matrix}SC_2H_5\\ONa\end{matrix} = Na_2S_2O_6 + (C_2H_5)_2S_2$$

$$Na_2S_2O_6 = Na_2SO_4 + SO_2$$

und bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Schwefelsäure und Aethylsulfosäure. Daraus geht hervor, dass die Constitution des Salzes jedenfalls $(SO_3Na)SC_2H_5$ ist, ob aber der Rest SO_3Na die Constitution

$$SO_2\,ONa \quad \text{oder} \quad SO\begin{matrix}ONa\\O-\end{matrix}$$

besitzt, ist dadurch keineswegs entschieden.

Durch organische Radicale substituirte Unterschwefligsäure-Salze hat auch Blomstrand[2]) dargestellt und zwar durch Einwirkung der Chloride von Sulfosäuren auf Schwefelmetalle. So entsteht z. B. das tolylunterschwefligsaure Kalium $C_7H_7S_2O_2K$ durch Einwirkung von Toluolsulfosäurechlorid ($C_7H_7SO_2Cl$) auf Schwefelkalium:

$$C_7H_7SO_2Cl + K_2S = C_7H_7SO_2.SK + KCl$$

und das Natriumsalz der entsprechenden Aethylverbindung durch Einwirkung von Aethylsulfosäurechlorid auf Schwefelnatrium (Spring[3])):

$$C_2H_5SO_2Cl + Na_2S = C_2H_5SO_2.SNa + NaCl.$$

Diese Verbindungen sind also unterschwefligsaure Salze, in denen die Gruppe ONa, OK durch organische Radicale ersetzt ist.

Der qualitative Nachweis der unterschwefligen Säure ergibt sich aus dem Vorhergehenden, ebenso die quantitative Bestimmung derselben. Man oxydirt z. B. die Säure zu Schwefelsäure und berechnet aus der Menge

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1157. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 957; vergl. W. Spring, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1157.

[3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1157; Spring nennt das Salz äthylhyposulfonigsaures Natrium.

dieser Säure die Menge der unterschwefligen Säure. Oder man findet die Menge der Säure aus der Menge titrirter Jodlösung, welche zur Umwandlung in Tetrathionsäure erfordert wird (siehe bei Jod).

Unterschwefelsäure.

Dithionsäure.

Literatur: Welter und Gay-Lussac, Ann. chim. phys. 10, 312. — Heeren, Pogg. Ann. 7, 55. — Rammelsberg, Pogg. Ann. 59, 295.

Formel: $H_2S_2O_6 = \begin{matrix} SO_2.OH \\ | \\ SO_2.OH \end{matrix}$. Moleculargewicht 162 (nach Stas = 161·72). In 100: H = 1·24, S = 39·51, O = 59·25.

Die Unterschwefelsäure wurde im Jahre 1819 von Gay-Lussac und Welter entdeckt. Im wasserfreien Zustande (Unterschwefelsäureanhydrid) ist sie nicht gekannt, nur als Hydrat und in Salzen.

Gibt man in wässrige schweflige Säure, die sich in einer Flasche befindet, fein gepulverten Braunstein (Mangansuperoxyd) und schüttelt man, so verschwindet der charakteristische Geruch der schwefligen Säure sehr bald und die Flüssigkeit enthält dann unterschwefelsaures Manganoxydul:

$$MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6.$$

1 Mol. Superoxyd gibt also 1 Atom Sauerstoff an 2 Mol. Schwefeldioxyd ab und verwandelt dieses in Unterschwefelsäureanhydrid, welches an das aus dem Superoxyde entstandene Manganoxydul tritt. Die Temperatur muss niedrig gehalten werden, weil bei Temperaturerhöhung schwefelsaures Mangan entsteht:

$$MnO_2 + SO_2 = MnSO_4.$$

Auf diesen Process gründet sich die Bereitung des Hydrats der Unterschwefelsäure, oder einer Lösung derselben, sowie die Darstellung der Salze der Säure. Man operirt auf folgende Weise. Sehr fein gepulverter Braunstein wird in kaltes Wasser gerührt und durch die trübe Flüssigkeit Schwefligsäuregas geleitet. Das Gas kann aus Schwefelsäure und aus Kohle bereitet werden, da eine Beimengung von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas nicht schadet. Die angeführte Wechselwirkung zwischen dem Superoxyde und der schwefligen Säure erfolgt unter Wärmeentwickelung, man muss daher für gute Abkühlung Sorge tragen, um die Bildung von Schwefelsäure möglichst zu verhüten. Die entstandene Lösung von unterschwefelsaurem Mangan wird abfiltrirt und zu derselben eine Lösung von Baryumhydrat (Aetzbaryt) oder Schwefelbaryum gegeben, bis dieselbe

eben anfängt, alkalisch zu reagiren. Mangan und Baryum vertauschen die Plätze, es entstehen Manganoxydulhydrat oder Schwefelmangan und unterschwefelsaures Baryum:

$$MnS_2O_6 + Ba(OH)_2 = BaS_2O_6 = Mn(OH)_2$$

oder

$$MnS_2O_6 + BaS = BaS_2O_6 + MnS.$$

Das unterschwefelsaure Baryum bleibt in Lösung, Manganoxydulhydrat oder Schwefelmangan fallen nieder, zugleich mit schwefelsaurem Baryum, da sich die Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul nicht ganz verhüten lässt. Die abfiltrirte Lösung liefert beim Verdampfen schöne Krystalle des Salzes: $BaS_2O_6 + 2H_2O$.

Zu 100 Thln. dieser in Wasser gelösten Krystalle gibt man nun 29·5 Theile Schwefelsäurehydrat: H_2SO_4, das man zuvor mit dem dreifachen bis vierfachen Gewichte Wasser verdünnt hat, oder eine äquivalente Menge verdünnterer Säure, z. B. 30 Thle. englische Schwefelsäure. Die Schwefelsäure scheidet das Baryum als unlösliches schwefelsaures Baryum ab, Unterschwefelsäurehydrat bleibt in Lösung:

$$BaS_2O_6 + H_2SO_4 + x\ aq. = BaSO_4 + H_2S_2O_6 + x\ aq.$$

Man lässt das schwefelsaure Baryum sich absetzen, prüft die Lösung mit Schwefelsäure, ob das Baryum daraus vollständig entfernt ist, und mit Baryumsalzlösung, ob nicht schon etwas Schwefelsäure überschüssig vorhanden ist, und entfernt eventuell jenen oder diese vorsichtig durch Schwefelsäure oder unterschwefelsaures Baryum.

Hierauf filtrirt man die farblose, geruchlose saure Lösung ab und lässt sie im luftleeren Raume (unter der Glocke der Luftpumpe) über concentrirter Schwefelsäure verdunsten, um sie zu concentriren. Sie kann so auf das specifische Gewicht 1·347 gebracht werden; bei dem Versuche, sie über diesen Punkt zu concentriren, zerfällt das Säurehydrat in Schwefeldioxyd, welches weggeht, und Schwefelsäurehydrat, das zurückbleibt

$$H_2S_2O_6 = H_2SO_4 + SO_2.$$

In höherer Temperatur wird die Lösung, selbst die verdünnte, auf gleiche Weise zersetzt, man darf sie deshalb nicht in der Wärme verdampfen. An der Luft nimmt die Lösung, nach Heeren, langsam Sauerstoff auf, es entsteht Schwefelsäure. Salpetersäure, Chlor, Salzsäure und chlorsaures Kalium, auch Mangansuperoxyd oxydiren die Unterschwefelsäure in höherer Temperatur ebenfalls zu Schwefelsäure.

Von nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) wird sie selbst bei 0⁰ zu schwefliger Säure reducirt, ohne vorher zu zerfallen [1]) und das Natriumsalz gibt in wässriger Lösung, mit Natriumamalgam behandelt, gerade auf 2 Mol. schwefligsaures Natrium (Spring [2])):

$$Na_2S_2O_6 + Na_2 = 2Na_2SO_3.$$

Die Bildungswärme der Unterschwefelsäure aus Schwefligsäureanhydrid, Sauerstoff und Wasser ($2SO_2$, O, aq.) beträgt pro Mol. 68950, die aus ge-

[1]) R. Otto, Ann. Chem. Pharm. **147**, 187. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1157.

löster schwefliger Säure und Sauerstoff 53550, die aus ihren Elementen (S_2, O_6, H_2, aq.) 279450 Wärmeeinheiten. Bei der Bildung aus gelöster Schwefelsäure und schwefliger Säure (SO_3 aq., SO_2 aq.) würden 10080 Wärmeeinheiten verbraucht werden, ebenso viel werden also auch beim Zerfallen der Säure entwickelt (Thomsen[1]).

Die Salze der Unterschwefelsäure (Dithionate) werden sehr leicht durch Wechselzersetzung aus unterschwefelsaurem Baryum und Schwefelsäure-Salzen der Basen erhalten. Heeren hat sie untersucht. Sie sind sehr beständig, sowohl trocken als in Lösung, alle in Wasser löslich, in dieser Beziehung den Salpetersäure-Salzen gleichend. Es gibt daher kein Fällungs-Reagens für die Säure. Beim Erhitzen bis zum Glühen geben die Salze Schwefligsäureanhydrid aus und es bleibt neutrales Schwefelsäure-Salz zurück, z. B.:

$$K_2S_2O_6 = K_2SO_4 + SO_2.$$

An diesem Verhalten sind die Salze der Unterschwefelsäure zu erkennen.

Nach v. Hauer[2]) lässt sich für die Darstellung der Alkalisalze (vielleicht auch anderer Salze) die Bereitung des Mangansalzes und Baryumsalzes umgehen. Kocht man nämlich neutrale Lösungen von schwefligsauren Alkalien mit fein gepulvertem Braunstein, so werden sie zu Lösungen von unterschwefelsauren Alkalien. Entsteht auch bei zu anhaltendem Kochen und überschüssigem Braunstein etwas Schwefelsäure-Salz, so lässt sich doch leicht durch Krystallisation eine Trennung beider Salze erreichen.

Interessant ist eine von Gélis[3]) beobachtete Bildungsweise des unterschwefelsauren Eisenoxyduls. Leitet man in Wasser, worin feuchtes Eisenoxydhydrat suspendirt ist, Schwefligsäuregas, so resultirt eine tief rothe Lösung von schwefligsaurem Eisenoxyd. Beim Stehen wird diese gefärbte Lösung zu einer farblosen Lösung von schwefligsaurem und unterschwefelsaurem Eisenoxydul:

$$Fe_2(SO_3)_3 = FeSO_3 + FeS_2O_6.$$

Aetzbaryt fällt aus der farblosen Lösung Eisenoxydulhydrat und schwefligsaures Baryum, es bleibt unterschwefelsaures Baryum gelöst; Gélis empfiehlt diesen Weg zur Darstellung des Baryumsalzes; nach Erfahrungen Otto's ist er nicht empfehlenswerth.

Nach Fordos und Gélis[4]) entsteht auch durch Einwirkung von Uebermangansäure auf schwefligsaure, unterschwefligsaure und trithionsaure Salze Unterschwefelsäure, und zwar mehr in saurer als in alkalischer Lösung, wahrscheinlich aber nur dadurch, dass durch Reduction entstandenes Mangansuperoxyd auf gebildete schweflige Säure einwirkt.

Weder die wässrige Unterschwefelsäure, noch ein Salz der Säure erleiden bis jetzt irgend eine Verwendung.

Die Darstellung einer Lösung von Unterschwefelsäure, aus dem Baryumsalze, durch Zersetzung desselben in seiner Lösung mittelst Schwefelsäure,

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533. — [2]) J. pr. Chem. **80**, 229. — [3]) Ann. chim. phys. (3) **65**, 222; Chem. Centr. 1862, 896. — [4]) J. pharm. (3) **36**, 113; vergleiche Pean de St. Gilles, Ann. chim. phys. (3) **55**, 374.

ist bemerkenswerth als Beispiel der Darstellung einer nicht flüchtigen Säure. Flüchtige Säuren werden durch Destillation von Salzen der Säuren mit weniger flüchtigen oder nicht flüchtigen Säuren gewonnen (s. Salpetersäure); für die Darstellung der nicht flüchtigen, also nicht destillirbaren, aber in Wasser löslichen Säuren muss man zunächst ein Salz der Säure darstellen, dessen Base leicht in eine unlösliche Verbindung übergeführt, also auf diese Weise entfernt werden kann. Die Basen: Baryt, Kalk, Bleioxyd geben mit Schwefelsäure unlösliche oder doch schwerlösliche Salze (S. 717); hat man daher ein Baryum-, Calcium- oder Bleisalz einer Säure und gibt man zu einer Lösung desselben Schwefelsäure (verdünnt), so entstehen schwefelsaures Baryum, schwefelsaures Calcium oder schwefelsaures Blei und fallen nieder, weil sie unlöslich oder schwerlöslich sind, während das gleichzeitig entstehende Hydrat der Säure der Salze gelöst bleibt. Die Base Kali gibt mit Ueberchlorsäure und Kieselflusssäure schwerlösliche Salze; auch aus Kalisalzen können daher, mit Hülfe dieser Säuren, andere Säuren abgeschieden werden, und wie später deutlich werden wird, lässt sich das Blei aus einem Salze auch durch Schwefelwasserstoff entfernen. Welches Salz zur Darstellung einer Säure auf diesem Wege gewählt wird, hängt davon ab, welches am leichtesten rein zu erhalten ist. Sehr lösliche, nicht oder doch nicht leicht krystallisirende Salze, lassen sich von anderen Salzen, die gleichzeitig mit ihnen in Lösungen vorkommen, fast nie völlig trennen, lassen sich also nicht, oder doch nur sehr schwierig rein erhalten; leicht und gut krystallisirende Salze, im Gegentheil, können durch Krystallisiren und Umkrystallisiren in der Regel völlig rein erhalten werden. Man wählt deshalb für die Darstellung der Säuren Salze letzterer Art. In unserem Falle, bei der Unterschwefelsäure, ist das unterschwefelsaure Baryum das Salz, welches sich am besten zur Darstellung der Säure eignet, weil es eben sehr gut und sehr leicht in reinen Krystallen zu erhalten ist.

Die Zusammensetzung der Unterschwefelsäure lässt sich leicht durch eine Analyse des Baryumsalzes ermitteln. 5 g des getrockneten, entwässerten Salzes hinterlassen, durch Glühen zersetzt, 3·9225 g schwefelsauren Baryums; in diesem entsprechen 2·5757 g Baryt (Ba O), und es bleiben also für Unterschwefelsäureanhydrid (S_2O_5) in 5 g des Salzes 2·4243 g, was die procentische Zusammensetzung 51·51 Baryt, 48·49 Unterschwefelsäureanhydrid ergibt.

Berechnet man hieraus, wie viel Unterschwefelsäureanhydrid auf 1 Mol. Baryt, das ist auf 153 Baryt kommt, so erhält man die Zahl 144, welche das Moleculargewicht des Unterschwefelsäureanhydrids darstellt.

Das Verhältniss des Schwefels zum Sauerstoff in der Säure ist auf folgende Weise zu finden. Erhitzt man 5 g des unterschwefelsauren Baryums mit mässig verdünnter Salzsäure und chlorsaurem Kalium, oder leitet man durch eine heisse Lösung des Salzes Chlorgas, so wird die Unterschwefelsäure vollständig in Schwefelsäure umgewandelt und es entsteht eine Ausscheidung von schwefelsaurem Baryum. Sammelt man dieses auf einem Filter und wägt man es, so zeigt sich, dass das Gewicht desselben 3·9225 g beträgt, also genau gleich ist dem Gewichte des beim Glühen des Salzes zurückbleibenden schwefelsauren Baryums.

In der vom schwefelsauren Baryum abfiltrirten Flüssigkeit ist aber ebenfalls noch Schwefelsäure enthalten, ein Beweis, dass das, in dem unter-

schwefelsauren Baryum enthaltene Baryum nicht ausreicht, alle entstandene Schwefelsäure zu binden. Fällt man aus dieser Flüssigkeit die Schwefelsäure durch ein Baryumsalz und wägt man das so erhaltene schwefelsaure Baryum, so findet sich dessen Menge genau der vorigen gleich, nämlich gleich 3·9225 g.

5 g unterschwefelsauren Baryums liefern also, auf diese Weise behandelt, im Ganzen 7·845 g schwefelsauren Baryums. In diesen sind 1·0774 g Schwefel enthalten (233 : 32 = 7·845 : x) und es bestehen daher die 2·4243 g Unterschwefelsäureanhydrid in den 5 g unterschwefelsauren Baryums (siehe oben) aus 1·0774 g Schwefel und 1·3469 g Sauerstoff. Das Moleculargewicht des Unterschwefelsäureanhydrids ist zu 144 gefunden worden; darin sind hiernach 64 Schwefel und 80 Sauerstoff enthalten, was, wie man sieht, 2 Mol. Schwefel und 5 Mol. Sauerstoff beträgt

$$\left(\frac{64}{32} = 2 \text{ und } \frac{80}{16} = 5\right).$$

Die Formel für das Unterschwefelsäureanhydrid ist: S_2O_5, also die der Unterschwefelsäure $H_2S_2O_6$ ($S_2O_5 + H_2O$).

Die Constitution der Unterschwefelsäure ist nach Mendelejeff[1])

$$\begin{array}{l} SO_2 \,.\, OH \\ | \\ SO_2 \,.\, OH \end{array},$$

d. h. es sind die beiden einwerthigen Gruppen $-SO_2 \,.\, OH$, welche die Sulfosäuren bilden, durch einfache Bindung zusammengetreten. Michaelis[2]) hält die Constitution

$$\begin{array}{l} \overset{\text{IV}}{S}O(OH) \,.\, O \\ \qquad\qquad\quad | \\ \overset{\text{IV}}{S}O(OH) \,.\, O \end{array}$$

für wahrscheinlicher.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich auch der Weg zur directen quantitativen Bestimmung der Unterschwefelsäure. Man oxydirt die Säure auf angegebene Weise zu Schwefelsäure und berechnet aus der Menge dieser die Menge der Säure. Liegt ein reines Unterschwefelsäure-Salz vor, so ergibt sich die Zusammensetzung desselben auch aus der zu bestimmenden Menge der Base, oder der Menge des Schwefelsäure-Salzes, welche es beim Erhitzen hinterlässt. Der Wassergehalt wird aus dem Verluste gefunden. Die Mittel zur Erkennung der Unterschwefelsäure sind ebenfalls schon oben angedeutet worden. Jedes Salz ist ein Unterschwefelsäure-Salz, das beim Glühen Schwefligsäureanhydrid ausgibt, mit Zurücklassung von Schwefelsäure-Salz, und dessen Lösung, nachdem sie mit Salzsäure angesäuert worden, beim Erhitzen schweflige Säure entwickelt, während in der Flüssigkeit Schwefelsäure entsteht.

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1870, 871. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **170**, 37.

Trithionsäure.

Literatur: Langlois, Compt. rend. 10, 461; J. pr. Chem. 20, 61; Ann. chim. phys. (2) 79, 77; Ann. Chem. Pharm. 40, 102; Compt. rend. 62, 842; Zeitschr. Chem. 9, 248. — Pelouze, Ann. chim. phys. 79, 85.

$$\text{Formel: } H_2S_3O_6 = \begin{matrix} SO_2.OH \\ | \\ S. \\ | \\ SO_2.OH \end{matrix} \qquad \text{Moleculargewicht} = 194 \text{ (nach Stas}$$

= 193·7). In 100: H = 1·04, S = 49·48, O = 49·48.

Die Säure ist als Anhydrid nicht gekannt, nur als Hydrat in wässriger Lösung und in Salzen. Sie wurde im Jahre 1842 von Langlois entdeckt. Langlois erhielt das Kaliumsalz der Säure, indem er eine concentrirte Lösung von zweifach schwefligsaurem Kalium — wie sie resultirt, wenn man Schwefligsäuregas in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kalium leitet, bis die Flüssigkeit nach schwefliger Säure riecht — mit Schwefelblumen digerirte, bei einer den Siedepunkt nicht erreichenden Temperatur, am besten bei 50 bis 60° C., und so lange, bis die gelbe Färbung, welche die Lösung anfangs bald annahm, vollständig wieder verschwunden war. Beim Erkalten der warm filtrirten Lösung schieden sich, unter Ablagerung von Schwefel, Krystalle des Salzes, gemengt mit etwas schwefelsaurem Kalium, aus, welche durch Umkrystallisiren aus der möglichst kleinen Menge erwärmten Wassers rein erhalten wurden. Langlois verfuhr also im Allgemeinen wie zur Darstellung von unterschwefligsaurem Kalium (S. 742) nur mit dem Unterschiede, dass er die Temperatur niedriger hielt. Er war auch anfangs der Meinung, das Salz sei unterschwefligsaures Kalium und da er aus dem Salze eine bei niederer Temperatur unzersetzt sich haltende Lösung der Säure des Salzes erhielt, indem er aus der Lösung des Salzes das Kalium durch Ueberchlorsäure entfernte, so glaubte er, es sei ihm gelungen, eine haltbare Lösung von unterschweflliger Säure darzustellen. Später erkannte er aber, dass das Salz das Kaliumsalz einer neuen Säure des Schwefels ist.

Die Art und Weise der Entstehung des trithionsauren Kaliums erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$6\,KHSO_3 + S_2 = 2\,K_2S_3O_6 + K_2S_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Das gleichzeitig gebildete Unterschwefligsäure-Salz kann dann zum Theil durch die aus dem sauren Schwefligsäure-Salze sich entwickelnde schweflige Säure auch noch in Trithionsäure-Salz verwandelt werden (siehe unten, Plessy). Das gleichzeitige Auftreten des schwefelsauren Kaliums ist die Folge secundärer Zersetzung. Bemerkt zu werden verdient, dass 4 Mol. zweifach-schwefligsaures Kalium die Elemente von 1 Mol. trithionsaurem, 1 Mol. schwefelsaurem Kalium und 2 Mol. Wasser enthalten (Pelouze). Nach Sainte-Pierre[1]) bildet sich auch durch Erhitzen einer verdünnten Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium für sich und beim längeren

[1]) Compt. rend. 62, 632.

Aufbewahren derselben im zugeschmolzenen Glasrohre (vier Jahre lang) trithionsaures Kalium, neben Schwefel und schwefelsaurem Kalium.

Plessy fand, dass trithionsaures Kalium gebildet wird, wenn Schwefligsäureanhydrid auf eine Lösung von unterschwefligsaurem Kalium einwirkt:

$$3SO_2 + 2K_2S_2O_3 = 2K_2S_3O_6 + S.$$

Um das Salz auf diesem Wege zu erhalten, operirt man, nach ihm, wie folgt. Man bereitet eine höchst concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Kalium, indem man in Wasser, welches mit $^1/_8$ Alkohol gemengt ist, so lange von dem Salze einträgt, bis sich der Alkohol ausscheidet. Durch diese Lösung leitet man nun, bei 25 bis 30° Celsius, einen Strom Schwefligsäuregas und setzt von Zeit zu Zeit wieder etwas Unterschwefligsäure-Salz hinzu, die Temperatur immer auf der angegebenen Höhe haltend. Wenn die Flüssigkeit gelb wird und nach schwefliger Säure riecht, hört man mit dem Einleiten des Gases auf und stellt sie hin, bis sie entfärbt wird, nicht mehr nach schwefliger Säure riecht und reichliche Krystalle abgesetzt hat. Lässt sich die Flüssigkeit nun mit dem Alkohol mischen, so muss man aufs Neue unterschwefligsaures Kalium darin lösen und Schwefligsäuregas hindurchleiten, um noch mehr Krystalle zu erhalten. Sämmtliche Krystalle löst man schliesslich in Wasser von 60 bis 70° C. auf, filtrirt die Lösung von dem Schwefel ab, versetzt dieselbe mit $^1/_8$ ihres Volumens Weingeist von 84 Proc., erwärmt etwas und überlässt sie dann sich selbst, wo reine Krystalle anschiessen.

Der von Plessy beobachteten Entstehungsweise des Salzes entspricht im Wesentlichen, dass es aus concentrirten gemischten Lösungen von unterschwefligsaurem Kalium und saurem schwefligsaurem Kalium krystallisirt (Rathke).

Anstatt der Lösung von unterschwefligsaurem Kalium kann bei Plessy's Verfahren eine Lösung von Schwefelkalium genommen werden, wobei zuerst unterschwefligsaures Kalium entsteht (S. 742). Darauf gründet sich das von Chancel und von Diacon[1]) empfohlene Verfahren zur Darstellung des Salzes. Man bereitet aus 2 Thln. Kali (der entsprechenden Menge kohlensaurem Kalium) durch Einleiten von Schwefligsäuregas, zweifach schwefligsaures Kalium und aus 1 Thl. Kali (der entsprechenden Menge Kalilauge) Kaliumsulfuret (Einfach-Schwefelkalium), giesst die Lösung der ersteren rasch in die Lösung der letzteren und schüttelt anhaltend. Die Flüssigkeit erwärmt sich, es scheidet sich aber kein Schwefel aus. Nunmehr leitet man Schwefligsäuregas in die Flüssigkeit, bis dasselbe nicht mehr aufgenommen wird; man erhält dann aus ihr trithionsaures Kalium. Der Process lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:

$$4KHSO_3 + K_2S + 4SO_2 = 3K_2S_3O_6 + 2H_2O.$$

Um das Trithionsäure-Salz krystallisirt zu erhalten, muss man, nach Chancel und Diacon, die Lösung auf flachen Gefässen, ausgebreitet zu einer dünnen Schicht, rasch verdampfen, den Rückstand in Wasser von 60° C. lösen, der Lösung etwas Weingeist zusetzen, sie filtriren und erkalten lassen.

[1]) J. pr. Chem. 90, 35.

Bemerkenswerth ist, dass nicht trithionsaures Natrium entsteht, wenn man mit den entsprechenden Natriumverbindungen so operirt, wie es eben für die Kaliumverbindungen zur Bereitung des trithionsauren Kaliums angegeben ist. Der Grund davon ist offenbar die grössere Löslichkeit des Natriumsalzes, denn, nach Rathke[1]) ist in den Flüssigkeiten, aus welchen trithionsaures Kalium krystallisirt, das Salz noch nicht enthalten, sondern bildet es sich erst durch den Krystallisationsact. Schon Langlois hatte bemerkt, dass diese Flüssigkeiten sich anders verhalten, als die Lösung des krystallisirten Salzes; er glaubte, dass das Salz durch Krystallisation eine grössere Beständigkeit erhalte.

Nach W. Spring[2]) bildet sich das Natriumsalz leicht bei Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natrium:

$$Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_3O_6 + 2NaJ,$$

ebenso beim Kochen einer Lösung des Doppelsalzes von unterschwefligsaurem Quecksilber und unterschwefligsaurem Natrium. Das Kaliumsalz entsteht analog beim Kochen einer Lösung von Kaliumsilberhyposulphit:

$$2AgKS_2O_3 = Ag_2S + K_2S_3O_6$$
$$HgNa_2(S_2O_3)_2 = HgS + Na_2S_3O_6.$$

Auch bei der Einwirkung von Einfach-Chlorschwefel (S_2Cl_2) auf eine Lösung von neutralem schwefligsaurem Kalium bildet sich nach Spring[3]), neben etwas unterschwefligsaurem Kalium, trithionsaures Kalium. Setzt man die zur völligen Umwandlung des Sulfits in Trithionat nöthige Menge Chlorschwefel auf einmal zu, so scheidet sich eine reichliche Menge von flockigem, amorphem Schwefel ab:

$$S_2Cl_2 + 2K_2SO_3 = K_2S_3O_6 + 2KCl + S.$$

Durch Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel (SCl_2) auf schwefligsaures Kalium bildet sich gerade auf trithionsaures Kalium und Chlorkalium:

$$SCl_2 + 2K_2SO_3 = K_2S_3O_6 + 2KCl.$$

Wird bei dieser Reaction zu viel Zweifach-Chlorschwefel zugesetzt, so entweicht unter Erhitzung Schwefeldioxyd und es scheidet sich Schwefel ab.

Auch wenn man ein unterschwefligsaures Salz durch eine nicht oxydirende Säure, z. B. Schwefelsäure, zersetzt, soll sich nach Spring und Levy[4]) Trithionsäure bilden. Man neutralisirt nach zwölf Stunden mit Kaliumcarbonat, filtrirt und fälllt das trithionsaure Kalium durch Alkohol.

Das trithionsaure Kalium krystallisirt in kleinen vierseitigen, zweiflächig zugeschärften Prismen. Es ist wasserfrei: $K_2S_3O_6$, schmeckt salzigbitter, ist leicht löslich in Wasser, nicht löslich in Weingeist. Die wässrige Lösung, welche neutral reagirt, wird in höherer Temperatur zersetzt;

[1]) J. pr. Chem. **95**, 11. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1157. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1108. — [4]) Bull. de l'Acad. roy. de Belg. **42**, 108.

schweflige Säure entweicht, Schwefel fällt nieder und die Flüssigkeit enthält dann schwefelsaures Kalium:

$$K_2S_3O_6 = K_2SO_4 + SO_2 + S.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet das trockene Salz beim Erhitzen über 125° C., es gibt schweflige Säure und Schwefel aus, und schwefelsaures Kalium bleibt zurück, wodurch es sich von dem unterschwefligsauren Kalium unterscheidet (S. 743).

Concentrirte Schwefelsäure wirkt heftig auf das Salz, Schwefel und schweflige Säure treten auf. Beim Kochen des trocknen Salzes mit Salzsäure bemerkte Kessler [1]) auch das Entweichen von Schwefelwasserstoff. Salpetersäure wirkt ebenfalls sehr heftig ein. Chlorgas verwandelt die Säure, in verdünnter Lösung des Salzes, vollständig in Schwefelsäure:

$$H_2S_3O_6 + 4Cl_2 + 6H_2O = 3H_2SO_4 + 8HCl.$$

Aus der Lösung des trithionsauren Kaliums kann durch Ueberchlorsäure (Langlois) oder Kieselflusssäure (Kessler) das Kalium als schwerlösliches überchlorsaures Kalium oder unlösliches Kieselfluorkalium entfernt und auf diese Weise eine Lösung der Säure erhalten werden. Sie ist farblos, geruchlos, schmeckt sauer, zugleich etwas herbe und bitter. Versucht man sie im Vacuo über Schwefelsäure zu concentriren, so findet, selbst bei Eiskälte, eine wenigstens theilweise Zersetzung statt; es entweicht Schwefeldioxyd und Schwefel scheidet sich aus. In der Wärme zerfällt die Säure in der Lösung rasch in Schwefeldioxyd, Schwefel und Schwefelsäure. Chlorsäure und Jodsäure, welche ohne Wirkung auf das Kaliumsalz sind, reagiren stark auf die freie Säure (Langlois, Kessler). Durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Baryum und Vermischen der Lösung mit Weingeist erhält man das Baryumsalz in Blättchen.

Wird zu der Lösung der Säure oder der Salze [2]) eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer im Ueberschusse gegeben und erhitzt, so zersetzt sich die Säure augenblicklich vollständig, es entstehen Schwefelkupfer und schweflige Säure. — Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bewirkt in der Lösung der Säure und deren Salze sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber (sehr charakteristisch). — Eine Lösung von Quecksilberchlorid fällt die Lösung der Säure und deren Salze weiss. — Eine Lösung von salpetersaurem Silber erzeugt in der Lösung der Säure und deren Salze einen weissen Niederschlag, der sehr schnell schwarz wird. — Eine Lösung von Quecksilbercyanid bringt in der Lösung der Säure und deren Salze allmälig einen gelben Niederschlag hervor, der in der Kälte in wenigen Tagen, beim Kochen sogleich schwarz wird:

$$H_2S_3O_6 + 2H_2O + HgCy_2 = 2H_2SO_4 + HgS + 2HCy.$$

Kocht man die Säure oder ihre Salze mit Aetzkali, so entstehen schwefligsaures und unterschwefligsaures Kalium:

[1]) Pogg. Ann. **74**, 250. — [2]) Bei Gegenwart von schwefliger Säure tritt diese Reaction nach Spring nicht ein. Versetzt man nach ihm eine concentrirte Lösung von Kaliumtrithionat und Kaliumsulfit mit Kupfersulfat, so entsteht eine farblose Flüssigkeit, aus der sich ein Salz $(Cu_2)S_3O_6, K_2S_3O_6 + H_2O$ in feinen weissen Nadeln ausscheidet (Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1108).

$$2K_2S_3O_6 + 6KOH = 4K_2SO_3 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$$

(Fordos und Gélis [1])). Nach Kessler werden schwefelsaures und unterschwefligsaures Kalium gebildet (a. a. O.). Durch Natriumamalgam entstehen nach W. Spring [2]) schwefligsaures und unterschwefligsaures Salz:

$$K_2S_3O_6 + Na_2 = KNaS_2O_3 + KNaSO_3.$$

Kaliumsulfuret (Einfach-Schwefelkalium) verwandelt die Salze in Unterschwefligsäure-Salze, ohne Abscheidung von Schwefel,

$$K_2S_3O_6 + K_2S = 2K_2S_2O_3.$$

Die Moleculargrösse der Trithionsäure, sowie ihre Zusammensetzung lassen sich auf verschiedene Weise ermitteln. Das Kaliumsalz zerfällt, wie oben gesagt, beim Erhitzen in schwefelsaures Kalium, Schwefeldioxyd und Schwefel. Langlois erhielt aus 100 des Salzes 64·36 schwefelsaures Kalium, 23·76 Schwefeldioxyd und 11·88 Schwefel. Diesen Zahlen entspricht die Zusammensetzung:

$$K_2S_3O_6 = K_2SO_4 + SO_2 + S.$$

In der verdünnten Lösung des Kaliumsalzes wird die Säure, wie ebenfalls schon oben angegeben, durch Chlorgas vollständig in Schwefelsäure umgewandelt; die Menge der Schwefelsäure, welche dabei gebildet wird und welche durch Baryt zu ermitteln steht, ist dreimal so gross als die Menge der Schwefelsäure, welche dem schwefelsauren Kalium entspricht, das beim Erhitzen des Salzes zurückbleibt. Auch hieraus ergibt sich, dass in der Säure auf 2 Atom Kalium 3 Atom Schwefel enthalten sind. Wird das absorbirte freie Chlor durch Schütteln mit Quecksilber entfernt, so kann man dann mittelst salpetersaurem Silber die Menge der Salzsäure bestimmen, welche sich bei der Oxydation gebildet hat und deren Chlorgehalt das Aequivalent ist für den aufgenommenen Sauerstoff. 100 des Salzes geben nach Langlois 410 Chlorsilber, entsprechend 22 Sauerstoff. 250 schwefelsaures Baryum, welche von 100 Salz, nach der Oxydation mittelst Chlor, erhalten wurden, enthalten 86 Schwefelsäureanhydrid und diese bestehen aus 34·5 Schwefel und 51·5 Sauerstoff. Zieht man von dieser Menge Sauerstoff diejenige ab, welche das Wasser durch Vermittelung des Chlors geliefert hat, nämlich 22, so bleiben 29·5 Sauerstoff als die Menge, welche in dem Säureanhydrid (S_3O_5) des Salzes [3]) mit 34·5 Schwefel verbunden ist. 34·5 Schwefel auf 29·5 Sauerstoff entsprechen aber dem Verhältniss von 96 Schwefel auf 80 Sauerstoff, das ist von 3 Atom Schwefel auf 5 Atom Sauerstoff.

Der von Kessler [4]) zur Bestimmung der Zusammensetzung der Trithionsäure, sowie der Tetrathionsäure und Pentathionsäure, also der Polythionsäuren überhaupt, eingeschlagene Weg gründet sich darauf, dass diese Säuren von manchen Metallsalzen beim Kochen so zerlegt werden, dass nur Schwefelsäure, Schwefelmetall und eventuell auch freier Schwefel auftreten. Ermittelt man nun die in der Lösung entstandene Menge Schwefelsäure und die im Niederschlage enthaltenen Mengen von

[1]) Ann. de Chimie 28, 451. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1157. — [3]) Ein Salz lässt sich bekanntlich immer gleich Anhydrid plus Base setzen z. B.: $K_2S_3O_6 = S_3O_5 + K_2O$. — [4]) Pogg. Ann. 74, 268.

Schwefel und Metall, so hat man die Daten zur Berechnung des Schwefels und des Sauerstoffs der angewandten Polythionsäure. Indem es für die Berechnung ganz gleichgültig ist, in welchem Atom-Verhältnisse Metall und Schwefel in dem Niederschlage enthalten sind, kann man das Metall, insofern es aus dem Salze, z. B. Chlorid oder Cyanid, entstanden ist, als reducirt betrachten und annehmen, der Sauerstoff, welcher durch Wasserzersetzung geliefert wurde, sei dazu verwendet worden, einen Theil der Polythionsäure in Schwefelsäure zu verwandeln, während der andere Theil derselben sich in Schwefel und Schwefelsäure zerlegt habe. *Man hat also nur eine dem gefundenen Metalle entsprechende Menge von Sauerstoff, von dem Sauerstoffe des in der Lösung gefundenen Schwefelsäureanhydrids abzuziehen, um den Sauerstoff des Polythionsäureanhydrids zu erfahren.* Am besten eignet sich zu dieser Zerlegung Quecksilbercyanid, $Hg Cy_2$, von welchem die Polythionsäuren, resp. deren Salze, schnell und vollständig zerlegt werden, wenn man sie in einem kleinen, langhalsigen Kolben mit einer hinreichenden Menge von Quecksilbercyanidlösung kocht, bis der anfangs erzeugte gelbe Niederschlag schwarz und die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden ist (Seite 744).

1·1472 g trithionsaures Kalium hinterliessen beim Glühen 0·7363 g schwefelsaures Kalium, was einem Gehalte von 34·71 Proc. Kaliumoxyd (K_2O) in dem Salze entspricht.

0·9295 g des Salzes mit Quecksilbercyanidlösung gekocht, gaben aus der filtrirten Flüssigkeit 1·6108 g schwefelsaures Baryum = 0·5524 g Schwefelsäureanhydrid (SO_3). Der Niederschlag von Schwefel und Quecksilber wog 0·8018 g. Derselbe wurde, sammt dem Filter, in einem Kolben mit concentrirter Salpetersäure übergossen, damit erwärmt, bis das Filter zerstört war. Hierauf wurde Salzsäure zugegeben, um das Schwefelquecksilber zu lösen, endlich chlorsaures Kalium zugesetzt und digerirt, um den Schwefel in Schwefelsäure zu verwandeln. Die Schwefelsäure wurde durch ein Baryumsalz bestimmt. Es wurden 0·8016 g schwefelsaures Baryum erhalten, welche 0·110 g Schwefel anzeigen, so dass also für Quecksilber 0·6918 g bleiben (0·8018 — 0·1100 = 0·6918), welche 0·0553 g Sauerstoff entsprechen (1 Atom Quecksilber [200] entspricht 1 Atom Sauerstoff [16] = 0·6918 : 0·0553).

Als Gesammtmengen des Schwefels und des Sauerstoffs ergaben sich also:

S = 0·2210 g + 0·1100 g = 0·3310 g = 35·6 Proc. des Salzes,
O = 0·3314 g — 0·0553 g = 0·2761 g = 29·7 Proc. des Salzes.

Die procentische Zusammensetzung des Salzes ist hiernach:

Kali	34·71	
Schwefel	35·60	65·3 Trithionsäureanhydrid.
Sauerstoff	39·70	

Berechnet man daraus die Menge des Schwefels und Sauerstoffs, welche auf 1 Mol. Kali, d. i. 94·4 Kali, kommt, so erhält man:

Kali	94·4
Schwefel	96·2
Sauerstoff	80·2

96·2 Schwefel sind aber 3 Atom Schwefel und 80·2 Sauerstoff sind 5 Atom Sauerstoff, denn

$$\frac{96{\cdot}2}{32} = 3 \text{ und } \frac{80{\cdot}2}{16} = 5.$$

Das Trithionsäureanhydrid enthält also auf 3 Atom Schwefel 5 Atom Sauerstoff und das Kaliumsalz ist $K_2 S_3 O_6$.

Weder die Trithionsäure noch ein Trithionsäure-Salz erleiden bis jetzt irgend eine Anwendung.

Die Constitution der Trithionsäure ist nach Mendelejeff:

$$\begin{array}{l} SO_2 . OH \\ \mid \\ S \\ \mid \\ SO_2 . OH \end{array}$$

es werden also die beiden Gruppen $-SO_2 . OH$ (Sulfoxyl) durch ein zweiwerthiges Schwefelatom zusammengehalten. Die Trithionsäure ist danach der Pyroschwefelsäure

$$\begin{array}{l} SO_2 . OH \\ \mid \\ O \\ \mid \\ SO_2 . OH \end{array}$$

analog, in welcher die Sulfoxylgruppen durch ein zweiwerthiges Sauerstoffatom zusammengehalten werden. Mendelejeff[1]) leitet alle Polythionsäuren durch Substitution der Sulfoxylgruppe in Schwefelwasserstoffe ab. Die Formeln der letzteren entstehen, indem man in SH_2 Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe $-SH$ ersetzt:

$$SH_2 \qquad S\begin{array}{l} SH \\ H \end{array} \qquad S\begin{array}{l} SH \\ SH \end{array}$$

Daraus und aus dem Wasserstoffmolecül ergeben sich die Säuren:

H_2	$H . SO_2 . OH$	$= H_2 S O_3$	schweflige Säure
	$\begin{array}{l} SO_2 . OH \\ \mid \\ SO_2 . OH \end{array}$	$= H_2 S_2 O_6$	Dithionsäure
SH_2	$S\begin{array}{l} H \\ SO_2 . OH \end{array}$	$= H_2 S_2 O_3$	unterschweflige Säure
	$S\begin{array}{l} SO_2 . OH \\ SO_2 . OH \end{array}$	$= H_2 S_3 O_6$	Trithionsäure
$S\begin{array}{l} SH \\ H \end{array}$	$S\begin{array}{l} S . SO_2 . OH \\ H \end{array}$	$= H_2 S_3 O_3$	unbekannt
	$S\begin{array}{l} S . SO_2 . OH \\ SO_2 . OH \end{array}$	$= H_2 S_4 O_6$	Tetrathionsäure

1) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 871. Vergleiche E. Erlenmeyer, Verhandlungen des nat.-med. Vereins zu Heidelberg, 5, 168.

$$S\begin{array}{l}SH\\SH\end{array}\qquad S\begin{array}{l}S\,.\,SO_2\,.\,OH\\SH\end{array} = H_2S_4O_3 \quad \text{unbekannt}$$

$$S\begin{array}{l}S\,.\,SO_2\,.\,OH\\S\,.\,SO_2\,.\,OH\end{array} = H_2S_5O_6 \quad \text{Pentathionsäure.}$$

Michaelis[1]) hält es, unter Zugrundelegung derselben Formeln, für wahrscheinlicher, dass die Gruppe $SO_2 . OH$ darin nicht dieselbe Constitution wie in den organischen Sulfosäuren habe, sondern ein Rest der schwefligen Säure $\overset{IV}{S}O\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}$ sei nämlich $\overset{IV}{S}O\begin{array}{l}O-\\OH\end{array}$. Danach würden obige Säuren die Constitution haben:

$$SO\begin{array}{l}OH\\OH\end{array} = H_2S\,O_3 \quad \text{schweflige Säure}$$

$$\begin{array}{l}O\,.\,SO\,.\,OH\\ |\\ O\,.\,SO\,.\,OH\end{array} = H_2S_2O_6 \quad \text{Unterschwefelsäure}$$

$$S\begin{array}{l}H\\O\,.\,SO\,.\,OH\end{array} = H_2S_2O_3 \quad \text{unterschweflige Säure}$$

$$S\begin{array}{l}O\,.\,SO\,.\,OH\\O\,.\,SO\,.\,OH\end{array} = H_2S_3O_6 \quad \text{Trithionsäure}$$

$$\begin{array}{l}S\,.\,O\,.\,SO\,.\,OH\\ |\\ S\,.\,O\,.\,SO\,.\,OH\end{array} = H_2S_4O_6 \quad \text{Tetrathionsäure}$$

$$S\begin{array}{l}S\,.\,O\,.\,SO\,.\,OH\\S\,.\,O\,.\,SO\,.\,OH\end{array} = H_2S_5O_6 \quad \text{Pentathionsäure.}$$

Spring[2]) gibt der Trithionsäure die Formel:

$$H\,.\,O\,.\,O\,.\,O\,.\,S\,.\,S\,.\,S\,.\,O\,.\,O\,.\,O\,.\,H.$$

Tetrathionsäure.

Literatur: Fordos und Gélis, Compt rend. **15**, 920; Ann. Chem. Pharm. **44**, 217; Ann. chim. phys. (3) **8**, 349.

$$\text{Formel: } H_2S_4O_6 = \begin{array}{l}S\,.\,SO_2\,.\,OH\\ |\\ S\,.\,SO_2\,.\,OH\end{array}.$$

Moleculargewicht = 226 (nach Stas = 225·68). In 100: H = 0·88, S = 56·65, O = 42·47.

1) Ann. Chem. Pharm. **170**, 31. — 2) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1108.

Die Säure ist wasserfrei (als Anhydrid) nicht gekannt, nur in Salzen und als Hydrat in wässriger Lösung. Sie zeigt als Hydrat eine grössere Beständigkeit als in Salzen, da starke Basen in diesen sehr leicht die Bildung von Trithionsäure-Salz, unter Abscheidung von Schwefel, veranlassen. Sie verhält sich in dieser Beziehung entgegengesetzt der Trithionsäure und unterschwefligen Säure.

Die Tetrathionsäure wurde im Jahre 1843 von Fordos und Gélis entdeckt. Geleitet durch die Thatsache, dass beim Eintragen von Jod in die Lösung eines Schwefligsäure-Salzes Schwefelsäure entsteht, unter gleichzeitiger Bildung von Jodwasserstoffsäure:

$$Na_2SO_3 + H_2O + J_2 = Na_2SO_4 + 2HJ,$$

versuchten diese Chemiker auch die unterschweflige Säure in ihren Salzen durch Jod in Schwefelsäure umzuwandeln. Als sie unterschwefligsaures Baryum, in Wasser gerührt, mit Jod zusammenbrachten, entstand indess kein Niederschlag von schwefelsaurem Baryum und ebenso wenig wurde Schwefelsäure gebildet, als sie Jod in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium eintrugen. Das Jod löste sich, die Flüssigkeit blieb farblos, wenn nicht ein Ueberschuss von Jod angewandt wurde, sie blieb auch neutral, und enthielt Jodnatrium, wie durch die bekannten Reagentien auf Jodüre leicht nachgewiesen werden konnte. Daraus war zu schliessen, dass in Folge der Bildung von Jodnatrium zwar eine sauerstoffreichere Säure des Schwefels, aber nicht Schwefelsäure gebildet war.

Das krystallisirte unterschwefligsaure Natrium:

$$Na_2S_2O_3 + 5H_2O$$

nahm ein wenig mehr als die Hälfte seines Gewichts Jod auf, ehe freies Jod durch entstehende Färbung angezeigt wurde; dies entspricht 1 Mol. Jod auf 2 Mol. des unterschwefligsauren Natriums und hieraus schon ergibt sich die Zusammensetzung des neu entstandenen Salzes zu $Na_2S_4O_6$, denn:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

Es sind also einfach 2 Mol. unterschwefligsauren Natriums 2 Atom Natrium entzogen und die Reste zusammengetreten.

Wird in Wasser vertheiltes unterschwefligsaures Blei auf gleiche Weise mit Jod behandelt, so entstehen ebenfalls tetrathionsaures Blei, das löslich ist, und Jodblei, aber wegen der Unlöslichkeit des unterschwefligsauren Bleis und des Jodbleis erfolgt die Zersetzung nur langsam bei mehrtägiger Einwirkung [1]).

Nach Chancel und Diacon [2]) resultiren tetrathionsaures Blei und schwefelsaures Blei, wenn man unterschwefligsaures Blei und Bleisuperoxyd in Wasser suspendirt und allmälig Schwefelsäure zugibt:

$$2PbS_2O_3 + PbO_2 + 2H_2SO_4 = PbS_4O_6 + 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

[1]) Man bereitet das unterschwefligsaure Blei, indem man 2 Thle. krystallisirtes unterschwefligsaures Natrium in vielem warmen Wasser löst, die Lösung in eine verdünnte warme Lösung von 3 Thln. essigsaurem Blei giesst und den entstandenen Niederschlag mit warmem Wasser sorgfältig auswäscht.

[2]) J. pr. Chem. 90, 55.

Das schwefelsaure Blei ist unlöslich, das Tetrathionsäure-Salz bleibt in Lösung.

Nach denselben Chemikern entsteht das Salz auch, wenn man auf eine Lösung von Pentathionsäure nahe beim Siedepunkte Bleisuperoxyd einwirken lässt.

Das tetrathionsaure Blei ist das für die Darstellung einer Lösung von Tetrathionsäure geeignetste Salz. Will man das Salz aus unterschwefligsaurem Blei, mittelst Jod, bereiten, so muss man das aus 2 Thln. unterschwefligsaurem Natrium erhaltene, noch breiartige unterschwefligsaure Blei mit 1 Thl. Jod vermischen und das Gemisch, unter häufigem Umrühren, einige Tage lang stehen lassen. Nach dieser Zeit ist die Zersetzung in Jodblei und tetrathionsaures Blei vollständig erfolgt (siehe oben). Aus der von dem Jodblei abfiltrirten Lösung des tetrathionsauren Bleis fällt man das Blei vorsichtig durch Schwefelsäure aus. Sollte die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte Lösung der Tetrathionsäure etwas Schwefelsäure enthalten, weil man bei dem Ausfällen des Bleis nicht vorsichtig genug war, so entfernt man diese durch Zusatz von ein wenig kohlensaurem Baryum, oder durch etwas zurückbehaltene Lösung von tetrathionsaurem Blei.

Fordos und Gélis haben zur Zersetzung des tetrathionsauren Bleis Schwefelwasserstoff, anstatt der Schwefelsäure, empfohlen; nach Kessler ist dasselbe aber nicht brauchbar, weil das entstehende Schwefelblei aus der Tetrathionsäure schweflige Säure entwickelt, man daher die Tetrathionsäure mit Pentathionsäure gemischt, oder die letztere Säure allein erhält. Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff geben nämlich durch Wechselzersetzung Pentathionsäure. — Auch bei der Einwirkung von Eisenoxydsalzen und Kupferoxydsalzen [1]) (Fordos und Gélis) auf unterschwefligsaure Salze entsteht tetrathionsaures Salz:

$$2\,Na_2S_2O_3 + Fe_2Cl_6 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaCl + 2\,FeCl_2$$
$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,CuSO_4 = Cu_2S_4O_6 + 2\,Na_2SO_4.$$

Ebenso durch Einwirkung von Kaliumpermanganat, von Hypochloriten und von einer Lösung von Kaliumchlorat in Schwefelsäure (W. Spring und A. Levy [1])).

Die Lösung der Tetrathionsäure lässt sich durch Verdampfen im Wasserbade, dann über Schwefelsäure im Vacuo, bedeutend concentriren. Sie ist ungefärbt, geruchlos, schmeckt stark sauer. Verdünnt kann sie gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden, aber concentrirt zersetzt sie sich, wie die Lösung der Trithionsäure; das Hydrat zerfällt in Schwefelsäurehydrat, schweflige Säure und Schwefel:

$$H_2S_4O_6 = H_2SO_4 + SO_2 + 2\,S.$$

Salzsäure und Schwefelsäure verändern die Säure in der Kälte nicht, erwärmt man aber eine mässig verdünnte Lösung der Säure (oder eines Salzes derselben) mit Salzsäure, so tritt Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein. Salpetersäure wirkt heftig oxydirend auf dieselbe und auch Chlor ändert die Säure, in verdünnter Lösung, in Schwefelsäure um.

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de Belg. **42**, 103.

Die Bildungswärme der Tetrathionsäure nach der Gleichung: $2 SO_2$, O, S_2, aq. beträgt pro Mol. 62820, die nach der Gleichung: $2 SO_2$, aq, O, S_2 47420, die des hypothetischen Anhydrids aus den Elementen und Lösen in Wasser (S_4, O_5, aq.) 204960 und die der Säure aus den Elementen (S_4, O_6, H_2, aq.) 137860 Wärmeeinheiten (Thomsen[1]).

Die bis jetzt gekannten Salze der Tetrathionsäure (Tetrathionate) sind alle leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Weingeist, so dass sie sich aus weingeistigen Flüssigkeiten abscheiden. In Lösung können viele durch Sättigen der Säure mit der betreffenden Base, oder durch Wechselzersetzung der Lösung des Bleisalzes mit Lösungen der Schwefelsäure-Salze der betreffenden Basen erhalten werden. Beim Eindampfen der Lösung werden sie aber meist zersetzt. Bei den Salzen der stärkeren Basen veranlasst die Base die Bildung schwefelärmerer, in Salzen beständigerer Säuren des Schwefels. Vielleicht liessen sich diese Lösungen ohne Zersetzung eindampfen, wenn man etwas Säure im Ueberschuss zugäbe. Bei den Salzen derjenigen Basen, welche leicht Sauerstoff abgeben, entsteht Schwefelsäure-Salz und Schwefelmetall. Zur Darstellung der Salze in fester Form müssen deshalb meistens andere Wege eingeschlagen werden. — Das Baryumsalz erhält man in grossen tafelförmigen Krystallen, wenn man eine Lösung von Tetrathionsäure, von bestimmtem Gehalte, mit einer äquivalenten Menge von essigsaurem Baryum, in Wasser gelöst, vermischt und dann absoluten Alkohol zugibt. Das Salz ist $BaS_4O_6 + 2H_2O$. — Das Bleisalz wird aus gemischten, concentrirten Lösungen von essigsaurem Blei und Tetrathionsäure durch Alkohol in glänzenden Blättchen gefällt. Es ist $PbS_4O_6 + 2H_2O$. — Das Kaliumsalz scheidet sich als feinkörniger Niederschlag aus, wenn man eine hinreichende Menge von Tetrathionsäurelösung zu einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kalium setzt. Löst man es in warmem Wasser und setzt man zu der Lösung so lange Alkohol, bis der jedesmal dadurch entstehende Niederschlag sich nur noch langsam wieder auflöst, so schiesst es beim Erkalten in grossen Krystallen an. Es ist $K_2S_4O_6$, also wasserfreies Salz.

Wird Tetrathionsäurelösung mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer im Ueberschuss versetzt und damit erhitzt, so scheidet sich erst nach längerem Kochen Schwefelkupfer aus. Mit Lösungen der Salze der Säure gibt das Kupfersalz beim Kochen kein Schwefelkupfer (Chancel und Diacon). — Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bewirkt in den Lösungen der Säure und Salze sogleich einen gelben Niederschlag, der beim Kochen langsam schwarz wird; ist Trithionsäure vorhanden, so bewirken die ersten Tropfen des Reagens einen grauen bis schwarzen Niederschlag. — Eine Lösung von Quecksilberchlorid bringt allmälig einen gelblichen Niederschlag hervor (Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberchlorid). — Eine Lösung von Quecksilbercyanid erzeugt in der Säure allmälig einen gelben Niederschlag, der in der Kälte nach einigen Tagen, beim Kochen sogleich schwarz wird:

$$H_2S_4O_6 + 2H_2O + HgCy_2 = 2H_2SO_4 + HgS + S + 2HCy.$$

In der Lösung der neutral reagirenden Salze entsteht keine Veränderung, erst nach einigen Tagen, beim Kochen aber sogleich, bildet sich ein schwar-

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533.

zer Niederschlag. — Eine Lösung von salpetersaurem Silber bringt in der Säurelösung einen gelben Niederschlag hervor, der sich aber sehr bald schwärzt.

Kocht man die Tetrathionsäure oder deren Salze mit Aetzkali, so entsteht, nach Kessler, ausser schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Kalium, auch Schwefelkalium, und essigsaures Blei erzeugt dann einen schwarzen Niederschlag. Nach Fordos und Gélis[1]) werden nur schwefligsaures und unterschwefligsaures Kalium gebildet:

$$2 K_2 S_4 O_6 + 6 KOH = 2 K_2 SO_3 + 3 K_2 S_2 O_3 + 3 H_2 O$$

und findet das Auftreten von Schwefelsäure-Salz und Sulfuret nur statt, wenn das Tetrathionsäure-Salz vorher schon verändert war. Behandelt man die Lösung eines Tetrathionats mit Natriumamalgam, so entsteht Unterschwefligsäure-Salz[2]):

$$K_2 S_4 O_6 + Na_2 = 2 K Na S_2 O_3.$$

Kaliumsulfuret (Einfach-Schwefelkalium) gibt mit den Salzen der Säure einen Niederschlag von Schwefel, indem Unterschwefligsäure-Salz entsteht:

$$K_2 S_4 O_6 + K_2 S = 2 K_2 S_2 O_3 + S.$$

Die Zusammensetzung der Tetrathionsäure lässt sich aus der Art und Weise erkennen, wie die Säure entsteht und wie das Kaliumsalz beim Erhitzen zersetzt wird (s. oben). Sie ist indess auch direct, und zwar auf verschiedenen Wegen ermittelt worden. — 1 g tetrathionsaures Baryum, in 100 g Wasser gelöst, lieferte durch Behandeln mit Chlorgas 0·589 g schwefelsaures Baryum; die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit salpetersaurem Baryum noch 1·76 g schwefelsaures Baryum, also noch dreimal so viel, was beweist, dass das Salz auf 1 Atom Metall 4 Atom Schwefel enthält. Aus der durch Schütteln mit Quecksilber vom Chlor befreiten Flüssigkeit wurden durch Fällen mit salpetersaurem Silber 5·175 g Chlorsilber erhalten, was auf 4 Atom Schwefel 7 Atom Sauerstoff entspricht. Da zur Umwandlung von 4 Atom Schwefel in Schwefelsäureanhydrid 12 Atom Sauerstoff nöthig sind, so ist es gewiss, dass das Tetrathionsäureanhydrid des analysirten Salzes 5 Atom Sauerstoff enthielt (Langlois).

Kessler ermittelte die Zusammensetzung genau auf dem, oben bei der Trithionsäure besprochenen Wege (S. 757). Auch Fordos und Gélis haben einen Weg zur Ermittelung vorgeschlagen[3]).

Aus der Menge des schwefelsauren Kaliums oder schwefelsauren Baryums, welche gewogene Mengen des Kaliumsalzes oder Baryumsalzes liefern, ist die Zusammensetzung der Säure zu finden.

Weder die Tetrathionsäure, noch ein Salz der Säure erleiden bis jetzt Anwendung; aber der Process der Entstehung des Natriumsalzes, bei der Einwirkung von Jod auf unterschwefligsaures Natrium, ist für die analytische Chemie von der grössten Wichtigkeit geworden, als Mittel, um

[1]) Ann. de Chim. 28, 210. — [2]) W. Spring, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1157. — [3]) J. pr. Chem. 29, 283.

Jod und Chlor maassanalytisch mit grosser Genauigkeit leicht zu bestimmen.

Die Constitution der Tetrathionsäure ist schon S. 758 besprochen worden.

Pentathionsäure.

Literatur: Wackenroder, Ann. Chem. Pharm. **60**, 189. — Lenoir, Ann. Chem. Pharm. **62**, 253; J. pr. Chem. **43**, 455. — Fordos und Gélis, Ann. chim. phys. (3) **22**, 66; **28**, 451; J. pr. Chem. **43**, 456; **50**, 83. — Sobrero und Selmi, Ann. chim. phys. (3) **28**, 210. — Kessler, Pogg. Ann. **74**, 249. — W. Spring, Bullet. de l'Acad. roy. de Belg. (2) **45**, Nr. 5.

$$\text{Formel: } H_2S_5O_6 = \begin{array}{l} S-SO_2.OH \\ | \\ S. \\ | \\ S-SO_2.OH \end{array}$$

Moleculargewicht = 258 (nach Stas = 257·66). In 100: H = 0·77, S = 62·02, O = 37·21.

Wasserfreie Pentathionsäure (Anhydrid) ist nicht gekannt, man kennt nur das Hydrat der Säure in Lösung, und Salze der Säure in Lösung. Die Säure wurde im Jahre 1845 von Wackenroder[1]) entdeckt. Sie reiht sich in ihrem Verhalten an die Tetrathionsäure, ist nämlich als Hydrat, eine sehr beständige Säure, wird aber beim Zusammentreffen mit Basen, namentlich stärkeren, äusserst leicht unter Abscheidung von Schwefel in Tetrathionsäure umgewandelt, welche ihrerseits dann weitere Zersetzung erleidet. Diese Zersetzbarkeit der Säure in den Salzen ist so gross, dass ein völlig reines Pentathionsäure-Salz in fester Form noch nicht hat erhalten werden können.

Nach neueren Untersuchungen von W. Spring existirt die Säure überhaupt nicht, sondern an Stelle derselben bildet sich immer Tetrathionsäure (siehe unten).

Pentathionsäure entsteht nach Wackenroder, wenn Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser auf einander wirken. Es scheidet sich dabei reichlich Schwefel aus, der Process kann daher auf folgende Weise veranschaulicht werden:

$$5H_2S + 5SO_2 = H_2S_5O_6 + 4H_2O + 5S.$$

[1]) Ausser der oben citirten Abhandlung vergleiche noch: Arch. f. Pharm. **47**, 372; **48**, 440. Nach Wackenroder's Tode hat Ludwig bekannt gemacht, dass auch er Theil an der Entdeckung habe; Arch. f. Pharm. **85**, 9.

Dass auf diesem Wege eine Säure entstehe, war schon früher von Dalton[1]) und von Thomson[2]) beobachtet. Ersterer hielt aber den sich milchig ausscheidenden Schwefel für eine solche und nannte ihn Schwefeloxyd, letzterer hielt die saure Verbindung für schwefligsauren Schwefelwasserstoff. Absolut trockner Schwefelwasserstoff wirkt auf ebenfalls trocknes Schwefeldioxyd nach Cluzel und nach W. Schmid[3]) nicht ein.

Zur Darstellung einer Lösung der Säure auf oben angegebenem Wege leitet man in eine concentrirte wässrige Lösung von schwefliger Säure Schwefelwasserstoffgas, bis der Geruch einen Ueberschuss des letzteren erkennen lässt. In die so erhaltene verdünnte Lösung der Säure kann man Schwefligsäuregas, dann wiederum Schwefelwasserstoff leiten und dies wiederholen, um eine concentrirtere Lösung zu erhalten. Die Lösung ist von darin schwebendem, höchst fein zertheiltem Schwefel getrübt und wird durch Filtration allein nicht völlig klar. Um sie zu klären, schüttelt man sie, nach Wackenroder, mit Kupferdrehspänen, welche durch Erhitzen an der Luft oberflächlich oxydirt worden sind, und entfernt dann die aufgenommene Spur Kupfer durch ein wenig Schwefelwasserstoff. Kessler gibt zu derselben frisch gefälltes kohlensaures Baryum, bis zur Entfernung der in geringer Menge vorhandenen Schwefelsäure, wobei das entstehende schwefelsaure Baryum den Schwefel mit niederreisst. Die klare Säurelösung kann im Wasserbade bis zum specifischen Gewicht 1·25 bis 1·3 eingedampft werden, ohne Zersetzung zu erleiden, die weitere Concentration muss bei gelinderer Wärme, zuletzt im Vacuo vorgenommen werden, wo man sie bei 22⁰ C. bis auf das specifische Gewicht 1·6 bringen kann (Kessler). Die concentrirte Lösung ist farblos, geruchlos, schmeckt sauer und zugleich schwach bitter.

Kessler gibt die folgende Tabelle über den Gehalt der Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten:

Specif. Gewicht	Wasserfreie Säure	Wasser
1·2334	32·1	67·9
1·3196	41·8	58·2
1·4735	56·0	44·0
1·5062	59·6	40·3

Zersetzt man in Wasser gerührtes unterschwefligsaures Blei durch einen raschen Strom Schwefelwasserstoffgas und filtrirt man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen schwarzen Niederschlage (Schwefelblei und Schwefel) ab, so enthält dieselbe Pentathionsäure. Auf diesem Wege wurde die Säure schon vor Wackenroder von Persoz[4]) erhalten, aber nicht

[1]) N. System des chem. Theils der Naturwiss., übersetzt von Wolff, Berlin 1812, **1**, 189. — [2]) Ann. Phil. **12**, 441. — [3]) Zeitschr. Chem. **11**, 50. — [4]) Pogg. Ann. **124**, 257.

erkannt, sondern für unterschweflige Säure genommen. Das Auftreten der Pentathionsäure unter diesen Umständen erklärt sich jetzt leicht. Das Schwefelwasserstoffgas macht unterschweflige Säure frei, diese Säure zerfällt bekanntlich sogleich in schweflige Säure und Schwefel und die schweflige Säure wird durch den Schwefelwasserstoff, auf angegebene Weise, in Pentathionsäure verwandelt.

Nach Chancel und Diacon befindet sich Pentathionsäure auch unter den Zersetzungsproducten von der Einwirkung stärkerer Säuren auf Unterschwefligsäure-Salze (S. 743 Anmerkung) und nach Fordos und Gélis unter denjenigen der Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf Wasser[1]).

Die Lösung der Pentathionsäure hält sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert. In concentrirtem Zustande in einer Retorte erhitzt, gibt sie Schwefelwasserstoff, dann schweflige Säure und im Rückstande findet sich Schwefelsäurehydrat, auf welchem braungelbe Schwefeltropfen schwimmen (Wackenroder). Eine mässig concentrirte Säure zeigt beim Erhitzen schwachen Geruch nach Schwefel, auf Zusatz von Salzsäure Geruch nach Schwefelwasserstoff.

Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Säure; Schwefelsäurehydrat zersetzt sie unter Ausscheidung von Schwefel. — Concentrirte Salpetersäure veranlasst die Entstehung von Schwefelsäure und scheidet Schwefel aus. — Chlorgas verwandelt die Säure in verdünnter Lösung in Schwefelsäure. — Bleisuperoxyd gibt in der Wärme mit der Säure tetrathionsaures Blei:

$$4\,H_2S_5O_6 + 5\,PbO_2 = 5\,PbS_4O_6 + 4\,H_2O.$$

Auf Zusatz von Kaliumsulfuret (Einfach-Schwefelkalium) scheidet sich aus der Säure Schwefel aus und es entsteht Unterschwefligsäure-Salz. — Schwefelwasserstoff zersetzt die Säure langsam unter Ausscheidung von Schwefel.

Eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer, im Ueberschusse mit der Säure gekocht, veranlasst erst nach längerer Zeit die Ausscheidung eines braunen Körpers. — Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in der Säure sogleich einen flockigen, eigelben bis citrongelben Niederschlag hervor, der beim Kochen nur langsam schwarz wird; ist der Säure Trithionsäure beigemengt, so entsteht zuerst ein grauer bis schwarzer Niederschlag. — Eine Lösung von Quecksilberchlorid erzeugt allmälig einen gelblichen Niederschlag; eine Lösung von Quecksilbercyanid ebenfalls einen gelblichen Niederschlag, der in der Kälte nach einigen Tagen, beim Kochen sogleich schwarz wird. — Eine Lösung von salpetersaurem Silber gibt langsam einen gelben Niederschlag, der sehr bald braun und schwarz, zuletzt metallglänzend wird.

Gibt man zu Pentathionsäurelösung frisch gefälltes Schwefelblei, so entwickelt sich sogleich der Geruch nach schwefliger Säure und die Flüssigkeit trübt sich. Lässt man daher bei der Darstellung der Pentathionsäure nach Persoz (siehe oben) das Schwefelblei längere Zeit in der Flüssigkeit, so erfolgt Zersetzung derselben. Daraus erklärt sich, dass Pelouze auf diesem Wege nicht, wie Persoz, eine beständige Säure erhielt[2]).

[1]) Vergl. Mulder und Myers, S. 552. — [2]) Pogg. Ann. **74**, 257.

Es ist schon oben gesagt worden, dass Salze der Pentathionsäure sich nicht darstellen lassen, weil die Basen die Bildung von in Salzen beständigeren Säuren des Schwefels veranlassen. Nach Chancel und Diacon [1]) scheidet Kalilauge aus der Säure fast augenblicklich Schwefel aus, was sie von der Tetrathionsäure unterscheidet. Nach Wackenroder entsteht beim Kochen der Säurelösung mit überschüssiger Alkalilauge nur Unterschwefligsäure-Salz, so dass sich hiernach die Elemente der Säure nur anders gruppiren:

$$2 K_2 S_5 O_6 + 6 KOH = 5 K_2 S_2 O_3 + 3 H_2 O.$$

Neutralisirt man Pentathionsäure in der Kälte mit kohlensaurem Natrium, wobei die Säure, wenn sie von Schwefel getrübt ist, sich sogleich klärt, und erhitzt man die klare Lösung zum Sieden, so entwickelt sich der Geruch nach Schwefelwasserstoff und es scheiden sich zähe, grüngelbe Flocken von Schwefel ab. Nach dem Filtriren trübt sich die Lösung abermals ein wenig von Schwefel, bleibt aber neutral und liefert beim Verdampfen Krystalle von unterschwefligsaurem Natrium (Wackenroder).

Vermischt man Pentathionsäure mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse, so klärt sich die von Schwefel trübe Säure durch Ablagerung des Schwefels ebenfalls und es findet keine Ausscheidung von Schwefel statt. Die ammoniakalische Flüssigkeit gibt mit salpetersaurem Silber sogleich einen schwarzen Niederschlag (Unterschied von schwefliger Säure und unterschwefliger Säure). Sie reducirt, nach Rissler-Bennet [2]), blauen Indigo bei Vorhandensein eines Alkalis (Unterschied von schwefliger Säure und unterschwefliger Säure).

Neutralisirt man Pentathionsäure nur zur Hälfte mit Kali, Natron oder Baryt und verdampft nun die Lösung, aus welcher sich Schwefel abscheidet, nachdem dieser abfiltrirt worden, so krystallisirt ein Salz, welches auf 9 Atom Schwefel 10 Atom Sauerstoff enthält, welches also wahrscheinlich ein Doppelsalz von Pentathionsäure-Salz und Tetrathionsäure-Salz ist (Tetrapentathionsäure-Salz nach Ludwig [3]). Aehnliche Salze, oder nur Tetrathionsäure-Salze, werden erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung der Säure mit essigsaurem Kalium oder essigsaurem Baryum vermischt und dann Alkohol hinzusetzt (Kessler a. a. O.).

Die Anzahl der Atome Schwefel in einem Molecül der Pentathionsäure wurde von Wackenroder [4]) auf die Weise ermittelt, dass er die wässrige Säure genau mit kohlensaurem Baryum und Aetzbaryt neutralisirte und in der entstandenen neutralen Lösung von pentathionsaurem Baryum die Menge des Baryums und des Schwefels bestimmte, die des letzteren durch Umwandlung in Schwefelsäure, mittelst Chlor, oder nach dem Eindampfen der Lösung, unter Zusatz von Kalihydrat, mittelst rauchender Salpetersäure. Es ergab sich annähernd das Verhältniss von 1 Mol. Baryt (BaO) auf 5 Atom Schwefel [5]). Später ermittelte Wackenroder

1) J. pr. Chem. **90**, 55. — 2) Pogg. Ann. **116**, 476. — 3) Arch. f. Pharm. **51**, 259 u. f. — 4) Arch. f. Pharm. **47**, 280. — 5) Spring macht mit Recht darauf aufmerksam, dass Wackenroder's Analysen niemals genaue Zahlen gaben. Er fand das Verhältniss von Ba : S bei drei Analysen = 1 : 4·145, 1 : 5·23, 1 : 4·23.

auch das Verhältniss des Schwefels zum Sauerstoff aus der Menge des Schwefels, welche bei der Bildung der Säure ausgeschieden wird.

Kessler schlug zur Erforschung der Zusammensetzung der Säure denselben Weg ein, welchen er bei der Trithionsäure und Tetrathionsäure für gleichen Zweck betreten hatte (Seite 757). Es zeigte sich, dass die Säure bei der Behandlung mit Cyanquecksilber, in angegebener Weise, in 2 Aeq. Schwefelsäure, 1 Aeq. Schwefelquecksilber und 2 Aeq. Schwefel zerfällt, woraus sich die Zusammensetzung ableiten lässt:

$$H_2S_5O_6 + 2H_2O + HgCy_2 = 2H_2SO_4 + HgS + 2S + 2HCy.$$

Die Constitution der Pentathionsäure ist schon S. 758 besprochen.

Nach den neuesten Untersuchungen von W. Spring existirt die Pentathionsäure überhaupt nicht. Nach von ihm angestellten genauen Analysen entsteht stets an Stelle der Pentathionsäure Tetrathionsäure. Dieselbe bildet sich auch, wenn man schweflige Säure auf in Wasser vertheilten Schwefel einwirken lässt, neben hydroschwefliger Säure:

$$SO_2 + H_2O + S = SO_2\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix}$$

$$2SO_2\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix} + SO_2 = H_2SO_2 + \begin{matrix}S-SO_2.OH\\|\\S-SO_2.OH\end{matrix}.$$

Danach entsteht bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelwasserstoff nur dadurch Tetrathionsäure, dass die schweflige Säure auf den abgeschiedenen Schwefel einwirkt.

Selen.

Literatur: Berzelius, Schw. J. 23, 309, 340; 34, 79; Pogg. Ann. 7, 242; 8, 423. — Schaffgotsch, Pogg. Ann. 90, 66; Ann. Chem. Pharm. 68, 247.

Zeichen: Se. — Atomgewicht = 79·0. — Moleculargewicht: Se_2 = 158. — Specifisches Gewicht des Dampfes = 5·471 (Luft = 1). — Volumgewicht = 79·0 (H = 1).

Das Selen wurde im Jahre 1817 von Berzelius in dem Bodensatze (Schlamm) der Bleikammern der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm, wo man Fahluner Schwefel (beim Rösten von Erzen erhalten) zur Erzeugung von schwefliger Säure verbrannte, entdeckt. Der Schlamm verbreitete vor dem Löthrohre den Geruch nach faulendem Rettig, was man damals als charakteristisch für Tellur nahm. Die genauere Untersuchung ergab, dass nicht Tellur, sondern ein bis dahin unbekanntes Element in dem Schlamme enthalten war. Berzelius nannte dasselbe, wegen seiner Aehnlichkeit mit Tellur, dessen Name von *tellus*, Erde, abgeleitet ist, und weil es das Tellur begleitet, Selen, von σελήνη, Mond.

Das Selen ist eins der seltensten und deshalb kostbarsten Elemente. Weder frei, noch in einer Verbindung findet es sich in irgend erheblicher Menge an einer Stelle auf der Erde. Der Riolith [1]) enthält es als solches neben Selenschwefel, Selenkadmium und Seleneisen in veränderlichen Mengen, Stromeyer fand es in dem vulkanischen Schwefel der Liparischen Inseln, Phipson in dem an Schwefelarsen reichen Schwefel der Solfataren Neapels (vergl. Seite 524). Am Harze, bei Tilkerode, kommen Selenblei (Clausthalit, PbSe), Selenquecksilber (Tiemannit, HgSe, Onofrit, HgSe + 4HgS und Lerbachit, [Hg,Pb]Se), Selensilber (Ag_2Se), Selenkupfer (Cu_2Se), Selenkupferblei (Zorgit $2PbSe + 9Cu_2Se$, vielleicht auch CuSe enthaltend) u. s. w. vor, aber meist nur in kleinen Partikeln in die Bergart eingesprengt. Einige von diesen Selenmetalen finden sich auch bei Zorge und Clausthal am Harze, sowie bei Hildburghausen (Thüringen), bei Skrikerum (Eukairit, $Cu_2Se + Ag_2Se$ und Crookesit, $[Cu_2, Th_2, Ag_2]Se$) in Schweden und bei San Onofre in Mexiko (Onofrit). Diese Fundorte

[1]) Phil. Mag. J. 8, 261.

sind aber mehr oder weniger erschöpft, ausgebeutet, so dass diese Selenmineralien jetzt zu den Seltenheiten gehören. Dagegen sind in neuerer Zeit in Südamerika (Cacheuta, Provinz Mendoza, Republik Argentina) Lager von Clausthalit und in Mexiko solche von Selenwismuthglanz gefunden worden, die ein ergiebiges Material zur Selengewinnung bilden, da das erstere Mineral 28·8, das letztere 24·1 Procent Selen enthält [1]).

Violette [2]) beobachtete einen geringen Selengehalt in käuflichem metallischem Kupfer, das wahrscheinlich aus Chili stammte und nach Rössler [3]) und L. Opificius [4]) werden bei der Verarbeitung des Blicksilbers jährlich mehrere Pfunde Selen gewonnen.

Das für die Gewinnung des Selens wichtigste Vorkommen desselben ist das Vorkommen in kiesigen Erzen, im Eisenkies (Schwefelkies), Kupferkies, Kupferschiefer und in der Zinkblende. Diese Erze enthalten äusserst kleine Mengen von Selenmetallen, so kleine, dass sich das Selen durch die Analyse darin nicht nachweisen lässt. Werden diese Erze aber im Ofen geröstet, für den Hüttenprocess oder für die Fabrikation von Schwefelsäure, so geht das Selen mit den flüchtigen Röstproducten weg und verdichtet sich in den Räumen, in welche diese treten. So gelangt das Selen aus Tausenden von Centnern Erz, gleichsam concentrirt, in die Flugstaubkammern und in die Bleikammern. Aus dem Flugstaube der Mansfelder Hütte und aus dem am Boden der Bleikammern der Schwefelsäurefabriken sich ansammelnden Schlamme wird nun jetzt vorzugsweise das Selen erhalten.

Ehe von der Gewinnung des Selens die Rede sein kann, muss das chemische Verhalten desselben besprochen werden, so weit es dabei in Betracht kommt.

Von Salpetersäure wird das Selen oxydirt, indess nicht, wie der Schwefel, zur höchsten Oxydationsstufe, zur Selensäure: H_2SeO_4, sondern wesentlich nur zu seleniger Säure: H_2SeO_3. Diese Säure bildet kein gasförmiges Anhydrid, wie die entsprechende schweflige Säure, sondern das Anhydrid derselben ist stabil, starr, krystallisirbar; es bleibt deshalb beim Verdampfen der Flüssigkeit zurück. Ein Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure (Salpetersalzsäure) wirkt ebenso auf das Selen.

Wird Selen mit salpetersaurem Kalium oder salpetersaurem Natrium geschmolzen, so entsteht, unter kräftiger Reaction, selensaures Alkali, wie der Schwefel unter denselben Umständen Schwefelsäure-Salz gibt.

Selensäure-Salze (auch Selensäure) werden durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure zu Selenigsäure-Salzen (seleniger Säure) desoxydirt, unter Entwickelung von Chlor:

$$H_2SeO_4 + 2HCl = H_2SeO_3 + H_2O + Cl_2.$$

Man erkennt hieraus, dass die Selensäure ein Atom Sauerstoff weniger fest gebunden enthält, als die Schwefelsäure, denn diese bleibt unter denselben Verhältnissen unverändert.

[1]) Diese Mineralien sind von Th. Schuchardt in Görlitz zu beziehen. Nach gefälligen Mittheilungen des Herrn Dr. Schuchardt ist die Zusammensetzung des Clausthalits aus Cacheuta: Ag = 1·96, Cu = 28·0, Pb = 14·1, Se = 28·8, fe = 8·40, Fe = 1·80, S = 1·30, Si = 10·0 und diejenige des Selenwismuthglanzes aus Mexiko: Se = 24·13, Bi = 67·38, S = 6·6. — [2]) Compt. rend. **70**, 729. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **180**, 240. — [4]) Dingl. polyt. J. **224**, 414.

Aus der Lösung der selenigen Säure und der angesäuerten Lösung der Salze derselben wird durch Schwefligsäureanhydrid Selen gefällt, indem dies der selenigen Säure allen Sauerstoff entzieht, zu Schwefelsäure wird:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se + 2H_2SO_4.$$

Dies ist ein bequemer Weg zur Abscheidung des Selens. Geschieht die Fällung in der Kälte, so scheidet sich das Selen in voluminösen, dunkelrothen Flocken aus; geschieht sie in der Wärme, so tritt das Selen schwarz und dicht auf. Ein Zusatz von concentrirter Salzsäure befördert sehr die Ausscheidung.

Schwefelwasserstoff wirkt ebenfalls desoxydirend, reducirend, auf selenige Säure, er bringt in Lösungen derselben einen gelben Niederschlag hervor, der aus Schwefelselen (oder einem Gemenge desselben mit Schwefel [1])) besteht. Mit dem Selen der Säure scheidet sich nämlich zugleich der Schwefel des Schwefelwasserstoffs aus:

$$H_2SeO_3 + 2H_2S = 3H_2O + SeS_2.$$

Aus Lösungen der selenigen Säure, die mit Salzsäure oder Schwefelsäure stark sauer gemacht sind, wird das Selen durch positive Metalle, wie Zink und Eisen, ja selbst durch Kupfer gefällt, was später noch besprochen werden soll.

Erhitzt man ein Selenigsäure-Salz, gemengt mit Salmiak, so zerfällt das durch Wechselzersetzung entstandene selenigsaure Ammonium in Wasser, Ammoniak, Stickstoff und Selen. Der Wasserstoff des Ammons wirkt nämlich desoxydirend auf die selenige Säure:

$$3(NH_4)_2SeO_3 = 9H_2O + 2NH_3 + 4N + 3Se.$$

In gleicher Weise verhalten sich Selensäure-Salze:

$$(NH_4)_2SeO_4 = 4H_2O + N_2 + Se.$$

Von concentrirter Kalilauge (alkalischen Laugen überhaupt) wird das Selen gelöst, wie der Schwefel, es entsteht Selenkalium neben selenigsaurem Kalium, nicht unterselenigsaures Kalium. Aus der dunkelrothen Lösung (Selenleberlösung) scheidet sich beim Stehen an der Luft, an der Oberfläche, das Selen als eine metallglänzende Haut von kleinen Krystallen aus. Das Kalium des Selenkaliums wird nämlich durch den Sauerstoff der Luft oxydirt. Aus der zurückbleibenden farblosen alkalischen Lösung, welche selenigsaures Kalium enthält, kann man das Selen durch schweflige Säure und Schwefelsäure fällen. Säuren fällen aus der Selenleberlösung sogleich alles Selen, sowohl das des Selenkaliums als auch das des selenigsauren Kaliums, und zwar ohne Entwickelung von Selenwasserstoff, weil dieser sich mit der selenigen Säure zersetzt:

$$H_2SeO_3 + 2H_2Se = 3H_2O + 3Se.$$

Man erkennt, dass das Selen in allen diesen Fällen sich anders verhält als Schwefel. Das Schwefelkalium einer Schwefelleberlösung wird bekanntlich an der Luft zu unterschwefligsaurem Kalium, eventuell unter Aus-

[1]) Vergl. bei Schwefelselen.

scheidung von Schwefel (Seite 741) und Säuren scheiden aus der Lösung Schwefel ab, unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff (Seite 560).

Wird Selen mit kohlensaurem Kalium geschmolzen, so entsteht ebenfalls Selenleber, wie der Schwefel unter denselben Umständen Schwefelleber gibt. Setzt man bei dem Schmelzen Kohle zu, so kann sich nicht selenigsaures Kalium bilden, oder dies wird durch die Kohle zu Selenkalium desoxydirt. Die Lösung der Schmelze enthält daher nur Selenkalium, es scheidet sich aus derselben beim Stehen an der Luft das Selen aus.

Eine kochende Lösung von neutralem schwefligsaurem Natrium löst das Selen auf, indem das Natriumsalz einer, der unterschwefligen Säure entsprechenden, selenunterschwefligen Säure entsteht (siehe Selenthionsäuren). Säuren fällen aus der Lösung das Selen, in der Kälte in rothen Flocken, sie machen nämlich die selenunterschweflige Säure frei und diese zersetzt sich sofort unter Ausscheidung des Selens. Schwefel wird unter gleichen Umständen von schwefligsaurem Natrium gelöst, indem unterschwefligsaures Natrium entsteht (S. 741); Säuren machen aus der Lösung unterschweflige Säure frei und diese zerfällt in Schwefel und schweflige Säure (a. a. O.).

Cyankaliumlösung löst Selen auf, namentlich wenn dies fein zertheilt ist und beim Erhitzen. Es entsteht das, dem Sulfocyankalium (Schwefelcyankalium, Rhodankalium) entsprechende Selenocyankalium. Säuren scheiden aus der Lösung das Selen ab, in der Kälte in rothen Flocken; die dadurch abgeschiedene Selenocyanwasserstoffsäure zerfällt nämlich sogleich. Schwefel wird von Cyankaliumlösung gelöst, indem Sulfocyankalium (Rhodankalium) entsteht, auf Zusatz von Säuren erfolgt keine Ausscheidung von Schwefel, weil die Sulfocyanwasserstoffsäure (Rhodanwasserstoffsäure) unzersetzt bleibt.

Man erkennt, dass das Selen in vieler Hinsicht dem Schwefel gleicht, dass aber seine Verbindungen weit weniger beständig sind, als die entsprechenden Schwefelverbindungen. Das Gefälltwerden durch manche Metalle reiht das Selen diesen an.

Wie oben gesagt worden, sind der Schlamm aus der Vorkammer der Schwefelsäurefabriken (S. 686 u. 770) und der Flugstaub der Mansfelder Hüttenwerke jetzt vorzugsweise die Materialien zur Gewinnung des Selens. Der Schlamm der Bleikammern besteht aus dem beim Rösten (Verbrennen) der Erze mechanisch übergerissenen Erzstaube, den verflüchtigten, leicht verdichtbaren Stoffen, und den durch Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelsäure auf diese entstandenen Producten, Alles durchdrungen von Schwefelsäure. Er enthält gewöhnlich Schwefel, Selen, Quecksilber, arsenige Säure, Antimonoxyd und Schwefelsäure-Salz von Bleioxyd, Eisenoxydul, Kupferoxyd. Mit Wasser ausgelaugt, zur Entfernung der Säuren und löslichen Salze, hinterlässt es einen Rückstand, der, je nach dem Gehalte, an Selen mehr oder weniger röthlich ist. In diesem Zustande wird er verarbeitet. Dass das Selen im freien Zustande darin vorkommt, hat begreiflich darin seinen Grund, dass die beim Rösten entstehende schweflige Säure desoxydirend auf die gleichzeitig sich bildende selenige Säure einwirkt. Der Selengehalt ist sehr verschieden. In dem Schlamme der Schwefelsäurefabrik der Okerhütte kommen nur ein paar Procent vor, in anderen sind bis 10 Procent gefunden worden.

Beim Rösten des Kupfersteins, Rohsteins und Spursteins auf dem Mansfelder Hüttenwerke setzt sich in dem über 100 Fuss hohen Schornsteine, in welchen die Röstöfen münden, ein sehr selenreicher Flugstaub ab. Dieser ist eine schwarze feuchte Masse, woraus Schwefelsäure, Schwefelsäure-Salze von Kupferoxyd, Eisenoxydul, Zinkoxyd und Thonerde durch Wasser ausgezogen werden mit Zurücklassung eines mit erdigen Substanzen gemengten Russes, in welchem sich Selen in bedeutender Menge findet. Der Flugstaub, welchen Böttger in Eisleben zuerst als selenhaltig erkannte, enthält nach früheren Analysen von Kemper[1]) 9 Proc. und zwar freies Selen. Nach Mittheilung des Herrn Dr. Steinbeck wird jetzt in der Gottesbelohnungshütte bei Hettstädt beim Rösten des 75 Proc. Kupfer enthaltenden Spursteins behufs dessen Entsilberung ein Flugstaub erhalten, welcher nach dem Auswaschen einen Rückstand hinterlässt, der durch einfaches Abdestilliren 20 bis 22 Proc. Selen ergibt[2]).

Zur Verarbeitung des Selenschlammes und des Flugstaubes können sehr verschiedene Wege eingeschlagen werden; sie gründen sich alle auf das oben beschriebene Verhalten des Selens. Aus dem Selenschlamme von der Okerhütte hat Otto das Selen auf folgende Weise erhalten. Der ausgelaugte Schlamm wurde mit Salpetersäure, unter Zusatz von Salzsäure, digerirt, der breiigen Masse Schwefelsäure zugegeben und sie eingedampft bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure und Salzsäure. Zu der durch Behandeln des Rückstandes mit Wasser erhaltenen Lösung wurde vorsichtig, nach und nach, schwefligsaures Ammonium gegeben; es entstand anfangs ein weisser, dann röthlicher Niederschlag, der Quecksilber, Selen und Chlor enthielt (Quecksilberchloroseleniet) und der durch Filtriren getrennt wurde. Aus dem Filtrate fiel dann auf ferneren Zusatz von schwefligsaurem Ammonium und Schwefelsäure das Selen nieder. Selbstverständlich können anstatt des schwefligsauren Ammoniums auch schwefligsaures Natrium oder schweflige Säure angewandt werden. Der röthliche quecksilberhaltige Niederschlag wird am besten mit Salpetersäure oxydirt, die Flüssigkeit verdampft, der Rückstand mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und mit Salpeter geschmolzen, wobei das Quecksilber weggeht, die Schmelze anhaltend mit Salzsäure gekocht, um die Salpetersäure zu beseitigen und die Selensäure zu seleniger Säure zu desoxydiren, und aus der Lösung dann das Selen durch schweflige Säure, oder Schwefligsäure-Salze und Schwefelsäure gefällt. Schmilzt man den quecksilberhaltigen Niederschlag unmittelbar mit Salpeter, so verdampft viel davon, ehe dieser einwirkt.

Liebe[3]) zieht die Masse, welche durch Aufschliessen des Selenschlamms mit Salpeter-Salzsäure, und Verjagen dieser Säuren durch Eindampfen mit Schwefelsäure erhalten wird, mit Wasser aus, neutralisirt den Auszug mit kohlensaurem Natrium, gibt einen kleinen Ueberschuss von diesem zu, filtrirt, dampft die Flüssigkeit zur Trockene, mischt das zurückbleibende Salzpulver mit dem gleichem Gewichte Salmiak und röstet es in einer Porzellanschale, bis die Masse braun geworden und laugt sie dann mit Wasser aus. Selen bleibt zurück. Das Verfahren gründet sich, wie

[1]) Chem. Centralbl. 1860, 351. — [2]) Von der Mansfeld'schen kupferschieferbauenden Gewerkschaft in Eisleben wurde 1875 producirt: 2·378 kg Selen à 151·26 Mk. und 4·5 kg Selenflugstaub à 27·11 Mk., 1876: 37·7 kg Selenflugstaub à 28 Mk. (Wagner's Jahresber. f. 1876, 297; 1877, 170. — [3]) Chem. Centralbl. 1860, 367.

man erkennt, auf die zersetzende Wirkung, welche Salmiak auf Selenigsäure-Salze ausübt (s. oben).

Wöhler mengt den ausgewaschenen und getrockneten Schlamm mit Salpeter und kohlensaurem Kalium, trägt das Gemenge, in kleinen Portionen, in einen glühenden Tiegel, zieht die Masse mit Wasser aus, gibt zu dem Auszuge, welcher das Selen als Selensäure-Salz enthält, Salzsäure, dampft ein, um die Selensäure zu seleniger Säure zu desoxydiren, sättigt die Lösung des Rückstandes mit Schwefligsäuregas und erhitzt sie, wo sich das Selen abscheidet. Die Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefligsäuregas wird wiederholt, so lange dieselbe noch Selen gibt. Es ist dabei zu bemerken, dass die Desoxydation der Selensäure zu seleniger Säure, durch Salzsäure, nicht leicht erfolgt.

Kocht man den Selenschlamm mit Kalilauge, so resultirt eine Lösung von Selenkalium, Schwefelkalium und unterschwefligsaurem Kalium, aus welcher sich, wenn man sie in flachen Gefässen der Luft aussetzt, das Selen an der Oberfläche abscheidet. Man zerstört die Selenhaut oder Selenrinde öfters, um den Zutritt der Luft zu der Flüssigkeit zu erleichtern. Das Verfahren gründet sich darauf, dass nicht selenigsaures Kalium gebildet wird, wenn Selen und Schwefel gleichzeitig auf Kalilauge einwirken, sondern dass der Sauerstoff von dem Kali, dessen Kalium zur Bildung von Selenkalium verwandt wird, nicht an Selen, sondern an den Schwefel tritt. Sollte der Schlamm nicht Schwefel genug enthalten, so würde man etwas Schwefel zusetzen müssen. Beiläufig gesagt, lässt sich auf diese Weise das Selen aus selenhaltigem Schwefel gewinnen.

Nachdem man die Wirkung des schwefligsauren Natriums auf Selen kennen gelernt hat, ist dessen Anwendung zur Gewinnung des Selens empfohlen worden. Man kocht den ausgewaschenen Schlamm mit einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligsaurem Natrium, bis derselbe schwarz geworden, filtrirt durch ein doppeltes Filter und lässt die ablaufende Flüssigkeit in ein Gefäss fliessen, worin sich verdünnte Salzsäure befindet. Das Selen scheidet sich sogleich aus (Böttger[1]). O. Petterson[2]) erhielt aber nach dieser Methode keine günstigen Resultate.

Zur Gewinnung des Selens aus dem ausgelaugten Mansfelder Flugstaube können begreiflich alle die vorstehenden Wege ebenfalls eingeschlagen werden und die Arbeit ist bequemer, weil man es mit einem weit reichhaltigeren Material zu thun hat. Es gibt aber auch noch Wege, die für die Verarbeitung des Schlammes, wegen der Menge des unnützen Ballastes, nicht gangbar sind. Man kann z. B. den Flugstaub mit verkohltem Weinstein (einem innigen Gemenge von kohlensaurem Kalium und Kohle) mengen, etwa dem doppelten Gewichte, das Gemenge, mit Kohlenpulver bedeckt, schmelzen oder glühen, die erkaltete Masse schnell zerreiben, in einem Filter mit ausgekochtem siedendem Wasser auslaugen, mit der Vorsicht, dass sie immer von dem Wasser bedeckt ist, und die ablaufende Lösung von Selenkalium in flachen Schalen der Luft aussetzen, wo sich das Selen ausscheidet (siehe oben).

Auch durch Digestion mit Cyankaliumlösung wird dem Flugstaube das Selen entzogen und aus dem Auszuge durch Säuren gefällt. Diese

[1]) Dingl. polyt. Journ. 176, 405. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1466 (Corresp.).

Methode ist nach O. Petterson[1]) und nach F. Nilson[2]) sehr zweckmässig. Man bekommt für 2 Thle. verbrauchten Cyankaliums ungefähr 1 Thl. Selen und braucht nur den ausgewaschenen Schlamm mit der ziemlich concentrirten Cyankaliumlösung bei 80 bis 100^0 zu digeriren, bis eben die rothe Farbe desselben in reines Grau verwandelt ist, den Rückstand mit siedendem Wasser auszulaugen, bis Chlorwasserstoffsäure keine röthliche Opalisirung mehr hervorbringt, die Flüssigkeit zu filtriren und das Selen durch Salzsäure zu fällen. Das abgeschiedene Selen enthält nur wenig Kupfer und Eisen und möglicherweise auch Spuren von Quecksilber.

Aus Selenmineralien scheidet man das Selen ab, nachdem man dieselben, gepulvert, mit verdünnter Salzsäure behandelt hat, um das sie begleitende kohlensaure Calcium u. s. w. zu entfernen, — indem man sie mit dem gleichen Gewichte verkohlten Weinsteins glüht und indem man dann mit der geglühten Masse, wie oben gelehrt, verfährt, oder indem man die gepulverten Mineralien, mit dem gleichen Gewichte Salpeter gemengt, in einen glühenden Tiegel einträgt, die Schmelze mit Wasser auslaugt und die Lösung weiter behandelt, wie oben gesagt oder die Mineralien mit Königswasser behandelt.

Um die letzten Antheile von fremden Körpern, welche dem auf die eine oder andere Weise erhaltenen Selen noch beigemengt sein können, zu entfernen, verwandelt man dasselbe durch Salpetersäure in Selendioxyd, sublimirt dies und scheidet daraus nochmals das Selen durch schweflige Säure ab. Oder man schmilzt das Selen mit reinem verkohltem Weinstein, zieht die Schmelze mit Wasser aus und lässt es aus der Lauge, durch Stehen an der Luft, sich ausscheiden. Am sichersten wird es vollkommen rein zu erhalten sein, wenn man die, mittelst Salpetersäure aus dem Selen bereitete selenige Säure mit salpetersaurem Natrium schmilzt, die Schmelze in Wasser löst, aus der Lösung selensaures Natrium krystallisiren lässt, dies durch Umkrystallisiren reinigt und aus demselben das Selen abscheidet, entweder durch Erhitzen mit Salmiak, oder indem man das Salz, mit Salzsäure anhaltend genug kocht und dann das Selen durch schweflige Säure fällt.

Wie schon oben gesagt, kann das Selen in verschiedenen allotropen Zuständen (Modificationen) auftreten. Wir geben im Folgenden eine Uebersicht der dies bezüglichen Untersuchungen.

Wird das Selen aus einer Lösung von seleniger Säure durch schweflige Säure in der Kälte gefällt, so scheidet es sich in scharlachrothen Flocken aus und die Glaswand erhält, bei langsamer Ausscheidung, einen goldglänzenden Ueberzug. Gleich schön roth fällt das Selen nieder, wenn es aus einer durch schwefligsaures Natrium oder Cyankalium bewerkstelligten Lösung mittelst einer Säure abgeschieden wird.

Trocknet man den rothen hydratischen Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur, oder in nur gelinder Wärme, so gibt er ein dunkelrothes (bräunlichrothes) Pulver. Erhitzt man aber den Niederschlag, während er noch ganz hydratisch, ganz nass ist, auf ungefähr 80^0 C., so wird das Wasser gleichsam ausgestossen und der Niederschlag geht zu einer dunkel

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1466 (Corresp.). — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1719.

eisengrauen Masse von verhältnissmässig sehr geringem Volumen zusammen (Otto). Auch beim Erhitzen in der Flüssigkeit sinkt der rothe voluminöse Niederschlag zu einem schweren schwarzen Pulver zusammen. Schaffgotsch[1]) fand das specifische Gewicht des rothen Niederschlags 4·259, das des schwarz gewordenen 4·265, also eben so gross.

Erhitzt man das gefällte Selen trocken, so zeigt sich zuerst, unter geringem Aufblähen und unter Erweichung, eine Farbenveränderung, dann schmilzt es zu einer dunkel bleigrauen, zähflüssigen Masse, die, auf Glas oder Porzellan ausgegossen, eine metallglänzende, spiegelnde Fläche gibt. Auf dem Bruche erscheint es nach sehr raschem Erkalten glasig (amorph) bei langsamem Erkalten körnig (krystallinisch). In jenem Zustande ist das specifische Gewicht 4·282, also gleich dem des gefällten Selens, in diesem ist es 4·801 bei 20° C. (Schaffgotsch). Nach Hittorf[2]) haben die kleinen metallglänzenden Selenkrystalle, welche sich aus der Lösung von Selenkalium an der Luft ausscheiden, das specifische Gewicht 4·808 bei 15° C.

Das langsam erkaltete körnige Selen schmilzt nach Hittorf bei 217° C., ohne vorher zu erweichen. Beim Abkühlen durchläuft das geschmolzene Selen alle Grade der Weichheit und erhärtet allmälig unterhalb 50° C. als amorphes Selen. Dabei zeigt ein eingetauchtes Thermometer nirgends einen Stillstand; die latente Schmelzwärme des Selens wird dann nicht abgegeben.

Das amorphe Selen bleibt bei gewöhnlicher Temperatur in diesem Zustande, es wird aber zu krystallinischem, wenn man es einige Zeit lang auf 80° bis 217° C. erhitzt, am schnellsten bei 125° bis 180° C. Dabei findet beträchtliche Wärmeentwickelung statt, so dass also das amorphe Selen weit mehr Wärme latent enthält als das krystallinische. Bei einer Masse von 20 g Selen, die auf 125° C. erhitzt wurde, stieg die Temperatur rasch um 40° bis 50° C., in einem anderen Falle sogar um 85° C. Das rothe, gefällte Selen erwies sich auch auf diese Weise als amorphes (Hittorf).

Das amorphe Selen ist ein Nichtleiter der Elektricität; das körnige leitet die Elektricität und sein Leitungsvermögen nimmt mit der Temperatur rasch zu (Hittorf).

An Hittorf's Versuche schliessen sich Versuche von Regnault[3]) an. Regnault unterscheidet eine glasige und eine metallische Modification des Selens. Wenn man, nach ihm, Selen schmilzt, bis es vollkommen flüssig geworden ist, und dann ausgiesst, so erstarrt es zu einer schwarzen glänzenden Masse, deren Bruch vollkommen glasig erscheint, und nichts von metallischem Ansehen zeigt. In sehr dünnen Splittern ist dieses Selen rubinroth durchscheinend; sein Pulver ist grau, nur auf Papier zerrieben zeigt es sich roth. Selbst bei langsamer Abkühlung hat Regnault das Selen stets so erhalten.

Erhitzt man das glasige Selen sehr langsam, so erhebt sich, sobald das Thermometer 96° bis 97° zeigt, die Temperatur plötzlich sehr schnell und steigt in wenigen Minuten auf 200° bis 230°. Dann zeigt sich die

[1]) Pogg. Ann. **90**, 66; Ann. Chem. Pharm. **68**, 247; J. pr. Chem. **43** 308. — [2]) Pogg. Ann. **84**, 214; Jahresber. 1851, 318. — [3]) Ann. chim. phys. **46**, 281; Jahresber. 1856, 44 (kurzer Auszug).

Beschaffenheit des Selens ganz geändert. Seine Oberfläche ist bläulichgrau und entschieden metallglänzend; sein Bruch ist nicht mehr glasig, sondern feinkörnig metallisch, ganz dem des grauen Gusseisens gleich. Es streckt sich unter dem Hammer bemerkbar, ehe es zerbricht und der Hammereindruck hat Metallglanz. Auch die Feile gibt eine Fläche von Metalllustre. Es ist in diesem Zustande ein besserer Wärmeleiter als im glasigen Zustande.

Wird Selen bei einer Temperatur von über 300° geschmolzen und in sehr kaltes Wasser gegossen, so erhärtet es zu Fäden von glasigem Bruche. Ebenso resultirt es glasig, wenn es langsam an der Luft erkaltet.

Das glasige Selen verliert durch Zerreiben die glasige Beschaffenheit nicht, das Pulver zeigt beim Erhitzen auf 97° C. die oben erwähnte plötzliche Wärmeentwickelung, ebenso das rothe gefällte Selen.

Man erkennt, dass diese Resultate von Regnault's Versuchen ganz mit denen von Hittorf's weit älteren Versuchen übereinstimmen, aber nicht im Einklange stehen mit den früheren Angaben, dass das Selen nur bei raschem Erkalten glasig werde, bei langsamem körnig.

Nach Regnault zeigt das Selen keinen bestimmten Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt; es erweicht allmälig beim Erhitzen und wird erst über 250° C. vollkommen flüssig (vergleiche oben Hittorf). Regnault fand, wie Hittorf, beim Abkühlen keinen Punkt, wo das Thermometer nicht regelmässig gefallen wäre.

Sehr werthvolle Versuche über die Zustände des Selens sind auch von Mitscherlich [1]) angestellt worden und zwar vor Regnault's Versuchen. Die Krystalle von Selen, welche sich aus einer Lösung von Selenkalium (oder Selennatrium) an der Luft ausscheiden, sind so klein, dass sie sich nicht bestimmen lassen. Mitscherlich bekam von Trommsdorf kleine Selenkrystalle, die aus einer Lösung von Selen in Schwefelkohlenstoff erhalten waren, dies veranlasste ihn, den Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel zu versuchen. 1000 Theile Schwefelkohlenstoff lösen bei seinem Siedepunkte (46·6° C.) 1 Theil des rothen gefällten Selens, bei 0° nur 1/6 Theil [2]). Das Selen scheidet sich beim Erkalten theils in dünnen, durchscheinenden, rothen, stark glänzenden Blättchen, theils in Körnern aus, die so intensiv gefärbt sind, dass sie undurchsichtig, fast schwarz erscheinen; dünne Splitter zeigen indess die Farbe und Durchsichtigkeit der Blättchen. Die grössten Krystalle (1 mm) resultirten, wenn Schwefelkohlenstoff mit Selen in einem starken zugeschmolzenen Kolben (oder Glasröhre) eingeschlossen, längere Zeit hindurch abwechselnd einer Temperatur, die etwas niedriger war als die des kochenden Wassers, und der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt wurden. Die Hauptform ist ein schiefes rhombisches Prisma oder ein schiefes rhombisches Octaëder.

Die Krystalle lösen sich leicht wieder in kochendem Schwefelkohlenstoff, welcher davon roth, nach Otto gelb gefärbt erscheint. Mit Wasser gekocht, also bei 100°, verlieren sie die Löslichkeit nicht und behalten sie auch ihre Farbe; aber allmälig stärker erhitzt, etwa bis 110° C., werden

1) Verhandlungen der Berliner Akademie, 1854, 409; Jahresber. 1855, 314. — 2) Nach Rammelsberg ist die Löslichkeit eine veränderliche. Nach ihm löst sich 1 Thl. Selen bei 20° in 1376 — 2464 — 3746 Thle. CS_2. (Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 669.)

sie fast schwarz und nun sind sie vollkommen unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Schmilzt man die veränderten Krystalle und lässt das Geschmolzene rasch erkalten, so löst es sich nun wieder vollständig in Schwefelkohlenstoff.

Das specifische Gewicht der Krystalle fand Mitscherlich 4·45 bis 4·51; nach dem Erhitzen bis zur Umänderung 4·7. Das specifische Gewicht des aus Selennatriumlösung krystallisirten Selens wurde 4·76 bis 4·788 gefunden bei 15° C.

Erhitzt man das aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte Selen rasch, indem man es in einen kleinen Porzellantiegel schüttet und diesen in ein bis 200° C. erwärmtes Luftbad hängt, so schmelzen die Krystalle und geben beim raschen Erkalten eine glasige Masse; das krystallinisch körnige und das aus Selennatrium krystallisirte verändern sich nicht, wenn sie auf gleiche Weise erhitzt werden.

Das in Schwefelkohlenstoff unlösliche Selen hat eine viel dunklere Farbe als das lösliche, selbst wenn es zu ziemlich feinem Pulver zerrieben ist, oder im Striche auf unglasirtem Porzellan; das ganz feine Pulver, z. B. ein Strich auf Pergament, ist aber von beiden Arten ganz gleich von Farbe.

Rothes gefälltes Selen ändert sich unter Schwefelkohlenstoff in mehreren Wochen in krystallinisches Selen, das aber vollständig löslich in Schwefelkohlenstoff ist. Glasiges Selen bleibt unter gleichen Umständen unverändert.

Berthelot unterscheidet beim Selen, wie beim Schwefel, ein positives und ein negatives Selen (S. 541). Das durch Elektrolyse des Selenwasserstoffs (SeH_2) am positiven Pole abgeschiedene (negative) Selen soll unlöslich in Schwefelkohlenstoff sein, das aus seleniger Säure (H_2SeO_3) am negativen Pole abgeschiedene also positive Selen zum grössten Theile darin löslich sein. Das gelöste Selen wird, nach ihm, unlöslich beim Verdampfen der Lösung.

Rathke[1]) stellt die Modificationen des Schwefels und Selens ihrem specifischen Gewichte nach folgendermaassen zusammen:

Rhombischer Schwefel . . .	2·07	Schwarzes (körniges) Selen	4·80 bis 4·81
Monokliner Schwefel	1·96	Krystallisirtes rothes Selen	4·46 bis 4·51
In CS_2 unlöslicher Schwefel .	1·91	Amorphes rothes Selen . .	4·26

Neumann fand gelegentlich der Bestimmung der specifischen Wärme des Selens das specifische Gewicht des durch Erhitzen von amorphen erhaltenen grauen metallischen Selens bedeutend kleiner als Schaffgotsch, nämlich zu 4·40, und Rammelsberg[2]) bestätigte dies durch eine vergleichende Untersuchung. Er fand das specifische Gewicht dieser Modification zu 4·50. Danach unterscheidet Rammelsberg vier Modificationen:

[1]) Ann. Chem. Pharm. 152, 181. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 669; Pogg. Ann. 152. 151.

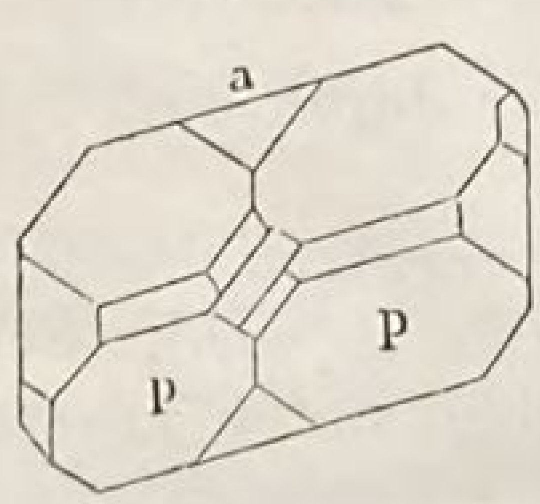
	Specif. Gewicht	
1) amorph	4·3	roth, in CS_2 löslich
2) aus CS_2 krystallisirt . .	4·46 bis 4·5	roth, in CS_2 löslich
3) körniges	4·4 bis 4·5	grau, in CS_2 unlöslich
4) blättriges [1]	4·8	fast schwarz, in CS_2 unlöslich

Die erste und zweite Modification gehen bei 90 bis 100° in die dritte über, die zweite, dritte und vierte durch Schmelzen und rasches Abkühlen in die erste.

Die Untersuchungen von N. Draper und J. Moss [2]) haben die vorhergehenden Untersuchungen im Allgemeinen bestätigt. Sie fanden wie Hittorf, dass das durch Erhitzen erhaltene krystallische Selen, ohne vorher zu erweichen, bei 217° schmilzt.

Die Form des aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten Selens ist, wie schon gesagt, monoklin. Fig. 253 zeigt die verschiedenen vorkommenden Flächen. Am häufigsten findet sich das Octaëder P und $-P$ und das basische Pinakoid a. Das Axenverhältniss ist nach Mitscherlich 1·62 : 1 : 1·60 und der Winkel der schiefen Axe a und c = 75° 54′.

Fig. 253.



Rammelsberg [3]) erkannte später die Isomorphie des Selens mit Schwefel, welche Mitscherlich, obgleich sie äusserst wahrscheinlich, entgangen war. Macht man nämlich seine Horizontalzone der Selenkrystalle zur Diagonalzone einer hinteren schiefen Endfläche, seine basische Endfläche zu einer entsprechenden vorderen, so bleiben die Parameterverhältnisse der Flächen sehr einfach und man erhält $a : b : c$ = 0·99 : 1 : 1·27 und den Axenwinkel = 89° 15′. Nun sind nach Mitscherlich's Bestimmungen diese Werthe beim monoklinen Schwefel = 0·99 : 1 : 1·00 und 84° 14′, die Axen a bei beiden Elementen so nahe gleich, dass das verticale rhombische Prisma beider nur um 2′ differirt, während die Axen c sich = 4 : 5 verhalten.

In Chlorselen sind alle Modificationen des Selens reichlich löslich. Das in der Kälte herauskrystallisirte Selen gehört der schwarzen in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification an. Es bildet aber keine Krystalle, sondern eine traubige Masse, welche unter dem Mikroscop aus kleinen Kügelchen bestehend erscheint. Chlorkohlenstoff, Spuren von Schwefelkohlenstoff enthaltend, löst rothes Selen nur in geringer Menge, schwarzes nicht. Selenäthyl [$Se(C_2H_5)_2$] löst alle Modificationen, anscheinend in gleicher, wenn auch geringer Menge (Rathke [4])).

[1]) Aus einer Lösung von Selenkalium durch Stehen an der Luft ausgeschiedenes Selen. — [2]) Chem. News, **33**, 1. — [3]) A. a. O. — [4]) Ann. Chem. Pharm. **152**, 181.

Der lineare Ausdehnungscoefficient des glasigen Selens ist nach H. Fizeau[1]) bei 40⁰ = 0·00003680, der mittlere Zuwachs des Ausdehnungscoefficienten in Hundertmillionstel = 11·15, die Verlängerung der Längeneinheit von 0 bis 100⁰ = 0·003792.

Die specifische Wärme des Selens wurde von Regnault bei gewöhnlicher Temperatur für die glasige Modification 0·07468, für die metallische 0·07446 gefunden, also für beide Modificationen gleich. Bettendorf und Wüllner[2]) fanden die specifische Wärme von durch saures schwefligsaures Kalium gefälltem und dann auf 100⁰ erhitztem Selen (specifisches Gewicht 4·797) = 0·08404 (Mittel aus zehn Versuchen), von aus einer Lösung von Selen in Kalilauge unter Luftzutritt abgeschiedenem Selen 0·08399 (Mittel aus fünf Versuchen). Die specifische Wärme des durch tropfenweises Einfallenlassen von geschmolzenem reinem Selen in kaltes Wasser erhaltenen amorphen Selens war beim Erwärmen auf 38⁰ 0·0950 bis 0·0958, beim Erwärmen auf höhere Temperatur 0·1104 bis 0·1147. Im letzteren Falle war aber schon ein Erweichen eingetreten; die Zahlen schliessen also schon Erweichungswärme ein.

Die Brechung und Dispersion des Selens ist nach L. Sirks[3]) eine sehr bedeutende. Das Dispersionsvermögen der Strahlen A bis C, also die Grösse $\frac{n_C - n_A}{n_A - 1}$ ist $6\frac{1}{2}$ mal, $n_C - n_A$ selbst 14 mal grösser als beim Schwefelkohlenstoff. Die Brechungsindices einiger Frauenhofer'scher Linien fand Sirks zu:

	A	a	B	C	c	D
$n =$	2·654	2·692	2·730	2·787	2·857	2·98.

Ueber die Linie D hinaus dringt kein Licht mehr durch eine Selenschicht von 0·003 mm hindurch.

Von grossem Interesse ist das elektrische Leitungsvermögen des Selens, welches ausserordentlich von Wärme und Licht beeinflusst wird. Schon Hittorf fand, dass amorphes Selen die Elektricität nicht leitet, krystallinisches dagegen weit besser und dass dieses Leitungsvermögen mit der Temperatur rasch zunimmt. Neuere Untersuchungen haben dies bestätigt. Nach N. Draper und J. Moss[4]) leitet amorphes Selen auch in ganz dünnen Schichten die Elektricität nicht, erhitzt man es aber rasch, so beginnt es zwischen 165 und 175⁰ den Strom zu leiten und zwar bei steigender Temperatur bis gegen den Siedepunkt des Selens immer besser. Bei dem krystallinischen Selen wächst das Leitungsvermögen proportional mit der Temperatur, nimmt aber mit Erreichung des Schmelzpunktes (217⁰) plötzlich sehr stark ab. Das Minimum fanden sie bei 250⁰. Erhitzt man aber nach W. Siemens[5]) Selen längere Zeit auf 200⁰, so erhält man eine Modification, die beim Erwärmen die Elektricität nicht besser, sondern schlechter leitet, also sich der Elektricität gegenüber wie ein Metall verhält, dessen Leitungsfähigkeit mit der Abkühlung zunimmt. Dieser metallische Zustand des Selens ist aber nicht stabil. Es bildet sich bei und nach der Abkühlung langsam wieder in den des gewöhnlichen kry-

[1]) H. Fizeau, Compt. rend. **68**, 1125; Pogg. Ann. **138**, 26. — [2]) Pogg. Ann. **133**, 293. — [3]) Pogg. Ann. **143**, 429. — [4]) Chem. News **33**, 1. — [5]) Dingl. polyt. J. **217**, 61 u. Pogg. Ann. **159**, 117.

stallinischen Selens zurück, wobei ein Rest der ersteren Modification desselben gelöst in diesem anderen Selen hinterbleibt, dessen Grösse von der Temperatur, bis zu welcher abgekühlt wurde, abhängt.

Die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes vom Licht beobachtete zuerst Sale[1]). Er fand, dass das krystallisirte Selen seinen Widerstand bedeutend vermindert, wenn es dem Lichte ausgesetzt wird. Von den Spectralfarben wirken die aktinischen am schwächsten, die rothen und ultrarothen am stärksten. Die Lichtwirkung tritt fast augenblicklich nach der Bestrahlung auf; nach Abschluss des Lichtes steigt der Widerstand weniger rasch auf die normale Höhe. Dass diese Wirkung nicht durch die Wärmestrahlen hervorgebracht wird, hat einestheils Willoughby Smith[2]) bewiesen, indem er zeigte, dass der Leitungswiderstand des Selens durch Beleuchtung mit Lampen- und Kerzenlicht auch dann vermindert wurde, wenn die Strahlen durch Steinsalz oder gefärbtes Glas[3]) gegangen waren, anderentheils W. Siemens[4]), welcher nachwies, dass das auf 200° erhitzte Selen, dessen Leitungswiderstand beim Erwärmen zunimmt, am aller empfindlichsten gegen Beleuchtung ist. Dieses Selen zeigte im zerstreuten Tageslichte ein doppelt so grosses, im Sonnenlichte ein zehnfach so grosses Leitungsvermögen wie im Dunkeln. Nach W. G. Adams[5]) verhalten sich die Verminderungen des Widerstandes von Selen direct wie die Quadratwurzeln der Leuchtkraft der einwirkenden Lichtquelle. Während die gewöhnliche Flamme des Bunsen'schen Brenners nur eine sehr geringe Verminderung bewirkte, verminderte sie, durch Verschliessen der Luftlöcher leuchtend gemacht, den Widerstand um ein Viertel; selbst eine gewöhnliche Wachsstockflamme von nur $^1/_{40}$ der Lichtstärke der vorigen, verminderte den Widerstand um ein Achtel, volles Mondlicht etwa $^1/_{40}$. Derselbe Forscher fand auch, dass die Leitungsfähigkeit des Selens mit der elektromotorischen Kraft zunimmt[6]) und dass die Lichtbestrahlung im Selen einen elektrischen Strom erzeugt[7]). Dieser Strom geht im Allgemeinen von dem schwächer zum stärker beleuchteten Theil; zufällige molekulare Verschiedenheiten können dies jedoch umdrehen. Die Thermoelektricität scheint dabei keine Rolle zu spielen. Bei dieser grossen Abhängigkeit des Leitungsvermögens des Selens von der Beleuchtung lag der Gedanke sehr nahe, das Selen als Photometer zu benutzen[8]). Nach Siemens[9]) ist das Selen aber nur zur relativen Lichtstärkemessung, nicht aber zu einer absoluten verwendbar, weil die Dauer der Beleuchtung als wirksamer Factor auftritt. Bei dem längere Zeit auf 100° erhitzten Selen bewirkt andauernde Beleuchtung eine fortschreitende Vergrösserung der Leitungsfähigkeit, bei dem auf 200° erhitzten erreicht die Leitungsfähigkeit schon nach kurzer Zeit ihr Maximum und nimmt erst schneller, dann langsamer ab.

Das Selen siedet nach Mitscherlich etwas unter 700° und bildet einen gelben Dampf, dessen Farbe zwischen der des Chlorgases und des

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **21**, 283; Pogg. Ann. **159**, 333. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 204. — [3]) Ueber den Einfluss verschieden gefärbter Gläser oder eingeschalteter Flüssigkeiten, vergl. L. A. Forssmann, Wiedem. Ann. **2**, 513. — [4]) Berl. Acad. Ber. 1876, 95. — [5]) Lond. Roy. Soc. Proc. **24**, 163; Pogg. Ann. **159**, 619. — [6]) Lond. Roy. Soc. Proc. **23**, 535. — [7]) G. Adams u. E. Day, Lond. Roy. Soc. Proc. **25**, 113. — [8]) Dingl. polyt. J. **217**, 61. — [9]) Berl. Akad. Ber. 1877, 299; Wiedem. Ann. **2**, 521.

Schwefeldampfes liegt. Er verdichtet sich in weiten Gefässen zu scharlachrothen Selenblumen, in engen zu metallisch glänzenden Tropfen. Die Dichte des Selendampfes nimmt analog der des Schwefels (Seite 546) mit steigender Temperatur ab und ist bei 1420° nahezu gleich der berechneten. H. Sainte-Claire Deville und Troost[1]) fanden die Dampfdichte bei 860° = 7·67, bei 1040° = 6·37, bei 1420° = 5·68, die für Se_2 berechnete ist 5·471.

Verdampft man Selen bei 700° in einer trocknen Kohlensäureatmosphäre, so absorbirt der Dampf in einer Dicke von 25 cm alle Strahlen von Violett bis zum Roth bei *b*, ohne dass während der mit der Verdampfung fortschreitenden Auflösung dunkle Linien wahrzunehmen wären. Der überhitzte Dampf lässt das Spectrum mit Liniengruppen in Blau und Violett wieder erscheinen. Eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Absorptionsspectrum des Selendioxyds kann dem Vorhandensein dieser Verbindung nicht zugeschrieben werden (Gernez[2])).

Die Flamme des Bunsen'schen Brenners wird durch Selen oder Selenverbindungen rein kornblumenblau gefärbt. In der Reductionsflamme entsteht dabei auf kaltem Porzellan ein ziegelrother, in der Oxydationsflamme ein weisser Beschlag, der mit rauchender Jodwasserstoffsäure braun, mit Schwefelammonium gelb bis orangeroth wird[3]). — Das Selen hat, wie schon Plücker und Hittorf[4]) fanden, zwei Emissionsspectra. Die Banden des Flammenspectrums beginnen nach G. Salet[5]) bei einer Wellenlänge von 5650 und endigen bei einer solchen von 4100, die des elektrischen Spectrums beginnen bei 5870 und endigen bei 4400[6]). Die hellen Streifen sind fast doppelt so weit abstehend als beim Schwefel. Das Linienspectrum des Selens zeigt nach Werther[7]) auf sehr hellem Untergrunde zahlreiche Linien in Blau und Grün in fast gleichem Abstande von einander. Nach Salet[8]) beginnen dieselben bei 6070 und erstrecken sich von Se_α = 5307 bis Se_π = 4607. Lässt man nach A. Ditte[9]) den elektrischen Funken durch den Dampf von Chlorselen hindurchschlagen, so bemerkt man (nach Eliminirung der Chlorlinien) hauptsächlich zwei gelbgrüne Linien in der Nähe von *E* und zwei sehr helle blaue Linien in der Nähe von *G*. — Nach J. Chautard[10]) verschwindet das elektrische Spectrum des Selens unter Einfluss eines starken Magnets.

Der chemische Charakter des Selens ist der des Schwefels. Wie dieser verbindet es sich mit den meisten Metallen, beim Erhitzen zuweilen unter Feuererscheinung zu Selenmetallen. Mit Chlor, Brom und Jod vereinigt es sich schon bei gewöhnlicher oder doch wenig erhöhter Temperatur, mit Phosphor bei gelindem Erwärmen (ohne Explosion), mit Kohlenstoff ist es nicht direct zu vereinigen. In Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft verbrennt es, wie schon angegeben, mit schön blauer Flamme zu Selendioxyd unter Verbreitung von Rettiggeruch. Auch mit Wasserstoff verbindet sich das Selen beim Erhitzen direct[11]) und zwar leichter als

[1]) Compt. rend. **56**, 891; Ann. Chem. Pharm. **127**, 274. — [2]) Compt. rend. **74**, 1190. — [3]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. **128**, 257. — [4]) Jahresber. f. Chem. 1864, 111. — [5]) Ann. chim. phys. [4] **28**, 47; Bull. soc. chim. [2] **16**, 195. — [6]) Vergl. S. 281, Anmerkung 4. — [7]) J. pr. Chem. **88**, 180. — [8]) A. a. O. — [9]) Compt. rend. **73**, 623. — [10]) Compt. rend. **79**, 1123. — [11]) Wöhler u. Uelsmann, Ann. Chem. Pharm. **116**, 122.

mit Schwefel. Mit Schwefel lässt es sich in allen Verhältnissen zu einer rothen Masse zusammenschmelzen.

Das Selen verhält sich wie der Schwefel als Amphigen, d. h. es vermag sich mit einigen Elementen zu Verbindungen zu vereinigen, die die Rolle von Basen spielen (Selenobasen, Seleniete), wie z. B. mit den Alkalimetallen (Selennatrium [Na_2Se], Selenkalium [K_2Se]), mit anderen zu solchen Verbindungen, die einen sauren Charakter haben (Selenosäuren, Selenide), wie z. B. mit Arsen und Antimon (Arsenselenid [As_2Se_3], Antimonselenid [Sb_2Se_3]). Aus der Vereinigung der Selenobasen mit den Selenosäuren entstehen die Selenosalze, die aber noch sehr wenig untersucht sind.

Von Chlorwasserstoffsäure wird Selen nicht verändert, von concentrirter Salpetersäure beim Erwärmen unter Entwickelung von Stickoxyd allmälig zu seleniger Säure oxydirt:

$$4HNO_3 + H_2O + 3Se = 3H_2SeO_3 + 4NO.$$

Von rauchender Schwefelsäure wird das Selen mit dunkelgrüner Farbe gelöst, beim Verdünnen aber grösstentheils unverändert wieder abgeschieden (Magnus, Schultz-Sellac[1]). Kocht man die grüne Lösung, so wird sie unter Entwickelung von schwefliger Säure farblos und gibt dann beim Verdünnen mit Wasser keinen Selenniederschlag mehr (H. Rose, A. Hilger[2]). Mit wasserfreier Schwefelsäure vereinigt es sich zu Selenschwefeltrioxyd ($SeSO_3$) (Weber).

Das Selen wird wie der Schwefel von einigen Chemikern als nur zweiwerthig, von anderen als zwei-, vier- und sechswerthig betrachtet (vergl. S. 512 u. 553). Die Vierwerthigkeit desselben ist hier durch die grössere Beständigkeit des Selentetrachlorids noch ausgeprägter. Die den früher beim Schwefel (S. 513) erwähnten entsprechenden organischen Verbindungen $Se(C_2H_5)_3J$ und $Se(C_2H_5)_3OH$ sind von L. v. Pieverling[3]) dargestellt und untersucht. Obgleich von letzterer im reinen Zustande nur das weinsaure Salz [$C_4H_5 . Se(C_2H_5)_3 . O_6 + 2H_2O$] und das Platindoppelsalz ([$Se(C_2H_5)_3Cl]_2PtCl_4$), nicht die freie Base erhalten werden konnten, so ist dennoch dadurch die Vierwerthigkeit des Selens erwiesen.

Mit der Ermittelung des Atomgewichtes des Selens haben sich verschiedene Chemiker beschäftigt, die Versuche haben indess ein sehr übereinstimmendes Resultat nicht ergeben. Berzelius[4]) kam durch die Analyse des Selentetrachlorids ($SeCl_4$) zu den Zahlen 79·48 und 79·32, wenn Cl = 35·5 und Ag = 108. Sacc[5]) bestimmte für den Zweck die Menge des Selens in dem Selendioxyd und die Menge des Baryums im selenigsauren Baryum. 8·6897 g Selendioxyd gaben 6·1805 Selen; es bleiben also für Sauerstoff 2·5092 g. Da das Selendioxyd sicher dem Schwefeldioxyd entspricht, d. h. auf 1 Atom Selen 2 Atom Sauerstoff enthält (SeO_2), so berechnet sich aus der gefundenen Zusammensetzung des Selendioxyds das Atomgewicht des Selens zu 78·8 (2·5092 : 6·1805 = 32 : 78·8). Die Analyse des selenigsauren Baryums ergab in 100 : Baryt 58·05, Selendioxyd 41·95. Auf 173 Baryt (1 Molecül) kommen hiernach 110·48 Selendioxyd, also auch 1 Molecül. Zieht man von dieser Zahl

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1871, 113. — [2]) Ann. Chem. Pharm. **171**, 211. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1469. — [4]) Pogg. Ann. **8**, 21. — [5]) Ann. Chem. Pharm. **64**, 221.

das Gewicht von 2 Atomen Sauerstoff, also 32 ab, so bleibt für das Atom des Selens die Zahl 78·48. — Erdmann und Marchand[1]) schlugen zur Bestimmung des Atomgewichtes denselben Weg ein, welchen sie zur Ermittelung des Atomgewichtes des Schwefels betreten hatten, ermittelten nämlich die Zusammensetzung des Selenquecksilbers (Hg Se). Sie kamen dadurch zu der Zahl 78·8. Schrötter[2]) fand in nicht näher angegebener Weise das Atomgewicht 78·6, Dumas[3]) bestimmte dasselbe durch sieben Synthesen von Selentetrachlorid im Mittel zu 79·46, wenn Cl = 35·5, zu 79·36, wenn Cl = 35·457 (O = 16). Neuerlichst fanden O. Petterson und G. Ekmann[4]) durch Glühen von selenigsaurem Silber Ag_2SeO_3, wobei reines Silber hinterbleibt, das Atomgewicht zu 79·01 durch Reduction von Selendioxyd vermittelst schwefliger Säure (als Mittel von fünf nur in der zweiten Decimale abweichenden Bestimmungen) zu 79·08.

Zur Erkennung und Bestimmung des Selens. — Da das Selen, wenn es nicht schon als selenige Säure vorhanden ist, in allen seinen Verbindungen leicht in diese Säure verwandelt werden kann (durch Salpetersäure, Salpetersalzsäure, oder Salzsäure und chlorsaures Kalium) und da es aus der selenigen Säure durch schweflige Säure sehr charakteristisch gefällt wird, so bietet das Auffinden und Bestimmen desselben in der Regel keine Schwierigkeiten. Der auffallende Geruch, welchen viele Selenverbindungen vor dem Löthrohre verbreiten, dient ebenfalls als Mittel zur Erkennung.

Zur quantitativen Bestimmung des Selens stellt man sich eine wässrige oder salzsaure Lösung von seleniger Säure her und fällt diese durch gasförmiges Schwefeldioxyd oder bei Säureüberschuss durch schwefligsaures Natrium oder Ammonium. Gegenwart von Salzsäure ist dabei nothwendig, da H. Rose[5]) nachgewiesen hat, dass nur bei Gegenwart derselben die Ausfällung vollständig ist. Man erhitzt dann eine Zeit lang zum Kochen, wobei der zuerst ziegelrothe Niederschlag dicht und schwarz wird, sammelt das Selen auf ein gewogenes Filter, trocknet bei 100° und wägt. Es ist zweckmässig, das Filtrat stets zu prüfen, ob durch längeres Kochen mit schwefliger Säure kein Niederschlag mehr entsteht. Enthält die Lösung der selenigen Säure Salpetersäure, so muss diese durch Eindampfen mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade vorher entfernt werden. Es ist dabei aber nöthig, eine genügende Menge von Alkalisalzen — Chlorkalium oder Chlornatrium — zuzusetzen, weil sonst durch Verflüchtigung von seleniger Säure grosse Verluste statthaben würden (Rathke[6])).

Aus Lösungen, in denen das Selen als selenige Säure enthalten ist, wird es auch durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, dadurch ist es von den Erzmetallen zu trennen, welche aus sauren Lösungen durch dies Fällungsmittel nicht gefällt werden. Von den Metallen, deren Sulfurete in Schwefelammonium nicht löslich sind, lässt sich das Selen mittelst Schwefelammonium trennen. Man macht die Lösung ammoniakalisch und

[1]) J. pr. Chem. 55, 193. — [2]) Wien. Akad. Ber, 6, 214. — [3]) Ann. chim. phys. (3) 55, 186. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1210. — [5]) Zeitschr. analyt. Chem. 1, 73. — [6]) J. pr. Chem. 108, 249.

gibt Schwefelammonium hinzu; das Selen geht in Lösung. Nach einer Beobachtung Wohlwill's[1]) muss dabei Erwärmen vermieden werden. Der durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen entstandene Niederschlag ist nach Rathke[2]) ein Gemenge von SeS_2, $Se_2S + S$, enthält aber immer auf 1 Atom Selen 2 Atom Schwefel, so dass man aus der Menge derselben nach dem Trocknen bei einer Temperatur etwas unter 100° das Gewicht des Selens genau berechnen kann. Ist neben dem Niederschlag noch weiterer freier Schwefel abgeschieden, so oxydirt man mit Salzsäure und Kaliumchlorat, und fällt die Lösung mit Schwefeldioxyd. Auch kann man den Niederschlag durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium in Lösung bringen und das Selen durch Salzsäure fällen.

Auf letztere Weise — überführen in Selencyankalium und Zersetzen desselben mit Salzsäure — lässt sich das Selen auch in vielen selenigsauren und selensauren Salzen bestimmen. Man schmilzt dazu das Salz mit der sieben- bis achtfachen Menge Cyankalium im Porzellantiegel im Wasserstoffstrom, behandelt die braune Schmelze mit Wasser, filtrirt, erhitzt die etwas verdünnte Lösung zum Kochen, übersättigt mit Salzsäure und kocht wieder einige Zeit. Nach zwölf Stunden filtrirt man das abgeschiedene Selen, trocknet bei 100° und wiegt. — Auch durch Schmelzen der betreffenden Verbindung mit 2 Thln. Soda und 1 Thl. Salpeter, Ausziehen mit Wasser, Kochen mit Salzsäure, um gebildete Selensäure zu reduciren und Fällen mit schwefliger Säure kann man das Selen bestimmen.

[1]) J. pr. Chem. **81**, 308. — [2]) J. pr. Chem. **108**, 252.

Selen und Wasserstoff.

Es ist nur eine dem Schwefelwasserstoff entsprechende Verbindung bekannt, der

Selenwasserstoff.

Wasserstoffselenid, Selenwasserstoffsäure.

Literatur: Berzelius, Lehrbuch, 5. Auflage, **2**, 211. — Corenwinder, Ann. chim. phys. (3) **34**, 77. — Wöhler und Uelsmann, Ann. Chem. Pharm. **116**, 122.

Formel: H_2Se. — Moleculargewicht = 81. — Specifisches Gewicht = 2·805 (Luft = 1). — Volumgewicht = 40·5 (H = 1). — In 100: Se = 97·53, H = 2·47.

Der Selenwasserstoff ist das vollkommene Analogon des Schwefelwasserstoffs und wie dieser ein Gas.

Wie Schwefeleisen beim Uebergiessen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoffgas liefert, so gibt Seleneisen mit denselben Säuren Selenwasserstoffgas:

$$FeSe + 2HCl = FeCl_2 + H_2Se$$
$$FeSe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2Se.$$

Das Seleneisen wird, wie das Schwefeleisen, durch Erhitzen von Eisen mit Selen erhalten.

Leitet man über Selen, das in einer Kugelröhre bis zum Verdampfen erhitzt ist, trocknes Wasserstoffgas, so entsteht Selenwasserstoffgas durch directe Vereinigung (Corenwinder, Wöhler und Uelsmann). Auf diese Weise ist das Gas sehr bequem zu bereiten, wenn etwas Wasserstoffgas, das ihm, so bereitet, beigemengt ist, nicht schadet. Zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, das Gas wird dadurch zersetzt. Hautefeuille [1]) con-

[1]) Bull. soc. chim. (2) **7**, 198.

statirte die Entstehung der Verbindung (aus Selen und Wasserstoff im zugeschmolzenen Rohre) bei einer Temperatur von 440°. Nach A. Ditte[1]) beginnt die Vereinigung bei 250°, vermehrt sich bis 520° und nimmt von da bis 700° stetig ab. Wenn man mit Wasser befeuchtetes Selen erhitzt, so bildet sich nach Pleischl[2]) ebenfalls Selenwasserstoff, auch entsteht es bei der Einwirkung von Jodwasserstoffgas auf Selen unter geringer Wärmeentwickelung (Hautefeuille, vergl. S. 458):

$$2\,HJ + Se = Se\,H_2 + J_2.$$

Bei Gegenwart von Wasser wird aber umgekehrt Selenwasserstoff durch Jod in Jodwasserstoff und Selen zersetzt. Erhitzt man nach Hautefeuille[3]) Selen mit mässig starker wässriger Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr, so bildet sich Selenwasserstoff und Jod, beim Erkalten wieder Jodwasserstoffsäure und krystallinisches Selen. Selenwasserstoff bildet sich ferner bei der Einwirkung von Wasser (O. Hahn, Rathke) oder von Alkohol (Bogen) auf Selenphosphor:

$$P_2Se_5 + 6\,H_2O = 2\,PO_3H + 5\,Se\,H_2.$$

Nach Berzelius ist dies die beste Methode zur Darstellung des Gases.

Das Selenwasserstoffgas ist farblos und riecht anfangs ähnlich dem Schwefelwasserstoffgase, dann aber sehr stechend, dem Chlor ähnlich. Es übt auf den thierischen Organismus eine höchst nachtheilige, giftige Wirkung aus; man muss sich deshalb, beim Arbeiten mit demselben, ausserordentlich hüten, es, selbst sehr verdünnt mit Luft, einzuathmen. Es stumpft das Geruchsorgan für längere Zeit ab und veranlasst schmerzhafte katarrhalische Zufälle. Berzelius[4]) sagt darüber: „Bei meinem ersten Versuche, den Geruch dieses Gases kennen zu lernen, hatte ich, als eine Gasblase, vielleicht nicht grösser als eine Erbse, in eins der Nasenlöcher gelangt war, für mehrere Stunden so gänzlich den Geruch verloren, dass ich ohne das geringste Gefühl das stärkste Ammoniak unter die Nase halten konnte. Der Geruch kam nach fünf bis sechs Stunden wieder, aber ein sehr heftiger und beschwerlicher Schnupfen hielt vierzehn Tage lang an.“ Ich kann diese Angaben aus eigener Erfahrung durchaus bestätigen.

Angezündet verbrennt es zu Wasser und Selendioxyd, bei mangelhaftem Luftzutritt unter Ausscheidung von Selen:

$$\begin{aligned} Se\,H_2 + 3\,O &= Se\,O_2 + H_2O \\ Se\,H_2 + \;\;O &= Se \;\;\;\; + H_2O. \end{aligned}$$

Durch den elektrischen Strom (Berthelot[5])) und beim Erhitzen zerfällt es in Selen und Wasserstoff. Das Zerfallen beginnt nach Ditte[6]) bei 150°, obschon sehr langsam, steigt bis 270, vermindert sich von da ab langsam, ist bei 520° ein Minimum und nimmt bei höherer Temperatur wieder zu. Das Selenwasserstoffgas zeigt danach die sehr merkwürdige Eigenschaft, bei einer höheren Temperatur beständiger zu sein, als bei einer

[1]) Compt. rend. **74**, 980. — [2]) Kastn. Arch. 4, 339. — [3]) Compt. rend. **68**, 1554. — [4]) Berzelius, Lehrbuch 5. Auflage, **2**, 213. — [5]) Bull. soc. chim. (2) **26**, 101. — [6]) Compt rend. **74**, 980.

niedrigeren. Erhitzt man demnach ein Rohr, welches Selen enthält und durch welches Wasserstoffgas geleitet wird zum Theil, so bildet sich Selenwasserstoff, welcher sich an den kälteren Stellen des Rohrs wieder zersetzt, unter Abscheidung eines Ringes von schönen glänzenden Selenkrystallen. Dass das Selen sich nicht einfach verflüchtigt, folgert Ditte daraus, dass bei Anwendung eines gegen Selen indifferenten Gases sich der kältere Theil des Rohres nur mit einer undurchsichtigen rothen Decke bekleidet, ohne dass, wie bei Anwendung von Wasserstoff, ein Ring von Selenkrystallen entsteht. Auch wenn man zwei Rohre, welche die nämliche Menge Selenwasserstoff enthalten, erhitzt und dann das eine plötzlich, das andere langsam abkühlen lässt, enthält nach Ditte letzteres stets weniger Selenwasserstoff als ersteres.

Mit feuchter Luft in Berührung bildet das Gas Selen und Wasser, bringt man feuchtes Papier, Holz etc. in dasselbe, so färben sich diese von ausgeschiedenem Selen und zwar mitunter durch die ganze Masse roth. Mit erhitztem Zinn entsteht Selenzinn und es hinterbleibt ein gleiches Volum Wasserstoffgas. Danach lässt sich die Zusammensetzung des Selenwasserstoffs ebenso wie die des Schwefelwasserstoffs (Seite 588) feststellen. 1 Volum Selendampf und 2 Volum Wasserstoff sind auf 2 Volum condensirt:

1 Volum Selendampf	= 5·471
2 Volum Wasserstoff	= 0·13852
2 Volum Selenwasserstoff	= 5·60952,

also 1 Volum oder specifisches Gewicht = 2·80476.

Bei der Zersetzung des Selenwasserstoffs in Wasserstoff und rothes Selen werden nach Hautefeuille[1]) pro Mol. 4280, in Wasserstoff und schwarzes Selen 5400 Wärmeeinheiten frei. Bei der Bildung des Selenwasserstoffs wird also Wärme gebunden[2]).

Von Wasser wird das Selenwasserstoffgas in grösserer Menge als Schwefelwasserstoffgas aufgenommen. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch und hepatischem Geschmack, die Lackmuspapier röthet. Von der Luft wird es sehr leicht zersetzt, indem es sich von oben nach unten röthet und das Selen in rothen Flocken fallen lässt. Die Haut färbt es dauerhaft rothbraun.

Metalle und Metalloxyde verhalten sich gegen Selenwasserstoff wie gegen Schwefelwasserstoff. Das Gas fällt aus Lösungen der Salze der Erzmetalloxyde Selenmetalle (Seleniete oder Selenide), welche meist dunkel, schwarz oder braun gefärbt sind. Die Zink-, Mangan- oder Cerverbindungen des Selens sind fleischfarben.

1) Compt. rend. **68**, 1554; J. pr. Chem. **107**, 429.
2) Auf S. 510, Anmerkung 4) ist irrthümlich angegeben, die Bildungswärme von Se H_2 sei nicht bekannt.

Selen und die Halogene.

Mit den Halogenen verbindet sich das Selen in zwei Verhältnissen von der Form Se_2X_2 und SeX_4, wenn X ein Halogen bedeutet. Es sind alle ziemlich beständige Verbindungen.

Selen und Chlor.

Literatur: Berzelius, Ann. chim. phys. 9, 225. — R. Weber, Pogg. Ann. 108, 615; Jahresber. f. Chem. 1859, 90. — Baudrimont, Ann. chim. phys. (4) 2, 5. — A. Michaelis, Jenaische Zeitschr. 6, 79; Zeitschr. Chem. (2) 6, 460.

Selenmonochlorid.

Einfach-Chlorselen.

Formel: Se_2Cl_2. — Moleculargewicht = 229 (nach Stas = 228·736). In 100: Se = 69·0, Cl = 31·0.

Diese Verbindung entsteht unter Erwärmung, wenn über Selen Chlor geleitet wird, als braune Flüssigkeit, die bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor in festes weisses Selentetrachlorid übergeht. Sie wird am besten dargestellt, indem man 11 Thle. Selentetrachlorid mit 4 Thln. Selen im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit auf 100° erhitzt:

$$SeCl_4 + Se = 2\,Se_2Cl_2.$$

Das Selenmonochlorid bildet eine durchsichtige, dunkel braungelbe ölige Flüssigkeit, die nicht völlig unzersetzt destillirbar ist, indem sie in

der Hitze zum Theil in Selentetrachlorid und Selen zerfällt. Im Wasser sinkt das Clorid unter und zersetzt sich damit langsam in Salzsäure, selenige Säure und Selen:

$$2\,Se_2Cl_2 + 3\,H_2O = H_2SeO_3 + 3\,Se + 4\,HCl.$$

Selen wird davon beim Erwärmen in reichlicher Menge gelöst, und in der Kälte nur langsam in schwarzen in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Massen ausgeschieden (Rathke). Phosphor scheidet daraus Selen ab unter Bildung von Phosphorchlorür:

$$3\,Se_2Cl_2 + 2\,P = 2\,PCl_3 + 3\,Se_2.$$

Phosphorpentachlorid vereinigt sich damit zu einer gelben in der Hitze rothen Verbindung (Baudrimont).

Die Constitution des Selenmonochlorids ist wahrscheinlich wie die des entsprechenden Schwefelmonochlorids $\overset{IV}{Se}Cl_2\overset{II}{Se}$.

Der Dampf des Chlorids gibt nach Gernez[1]) ein Spectrum mit Linien, die auf der Grenze von Grün und Blau beginnen und bis ins äusserste Violett sich fortsetzen.

Selentetrachlorid.

Vierfach-Chlorselen.

Formel: $SeCl_4$. — Moleculargewicht = 221 (nach Stas = 220·472). — In 100: Se = 35·75, Cl = 64·25.

Das Selentetrachlorid bildet sich, wie schon angegeben, durch genügend lange Einwirkung von Chlor auf Selen. Es entsteht dabei aber leicht etwas Selenmonochlorid und verflüchtigt sich beim Erwärmen im Chlorstrom sehr leicht, so dass diese Darstellung nicht sehr zu empfehlen ist. Besser stellt man es durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Selenigsäureanhydrid dar. Es entsteht dabei unter starker Erwärmung zuerst Selenylchlorür und Phosphoroxychlorid, indem sich die Masse verflüssigt:

$$SeO_2 + PCl_5 = SeOCl_2 + POCl_3,$$

dann wird aber die Masse plötzlich wieder fest und die gebildeten Substanzen setzen sich zu Selentetrachlorid und Phosphorpentoxyd um:

$$3\,SeOCl_2 + 2\,POCl_3 = 3\,SeCl_4 + P_2O_5,$$

[1]) Compt. rend. 74, 1190.

so dass sich also das schliessliche Resultat durch die Gleichung ausdrücken lässt:

$$3SeO_2 + 3PCl_5 = 3SeCl_4 + P_2O_5 + POCl_3.$$

Zur Ausführung bringt man in eine kleine langhalsige Kochflasche, die mit einem umgekehrten Liebig'schen Kühler verbunden ist, 13 Thle. Phosphorpentachlorid und fügt allmälig 7 Thle. SeO_2 portionsweise hinzu, indem man jedesmal die Beendigung der eintretenden Reaction abwartet. Dann wird die zuletzt flüssig gewordene Masse so lange bei gelindem Feuer erhitzt, bis sie wieder völlig fest geworden ist. Darauf leitet man einen raschen Strom Kohlensäure ein und destillirt in diesen das Phosphoroxychlorid über. Zuletzt erwärmt man mit einer zweiten Lampe die Wände der Kochflasche, um Phosphoroxychlorid, das sich hier verdichtet hat, zu entfernen. Um das Tetrachlorid rein zu erhalten, ist es nöthig, dies Einleiten und Erwärmen eine Zeit lang fortzusetzen. Schliesslich setzt man durch einen Kork eine weite Glasröhre auf die Kochflasche und sublimirt in einem vorher geheizten Sandbade, so dass keine Abkühlung der Kochflasche eintritt, wobei sie (durch das sich zusammenziehende Phosphorsäureanhydrid) zerspringen würde, das Selentetrachlorid in dem Hals derselben. In dem überdestillirten Phosphoroxychlorid ist immer noch etwas Selentetrachlorid gelöst enthalten, das nach einiger Zeit in glänzenden Würfeln auskrystallisirt.

Auch wenn man direct Selenylchlorür mit Phosphoroxychlorid oder mit Thionylchlorür zusammenbringt, bildet sich Selentetrachlorid:

$$SeOCl_2 + SOCl_2 = SeCl_4 + SO_2.$$

Es bildet eine weisse oder schwach gelb gefärbte krystallinische Masse, die beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, in gelben Dämpfen sich verflüchtigt und sich an kältere Stellen in kleinen weissen Krystallen anlegt. Die Dampfdichte des Chlorids fand Clausnizer[1]) bei 218⁰ zu 3·922, während die für die Formel $SeCl_4$ berechnete 12·65 sein würde. Clausnizer hält es desshalb für wahrscheinlich, dass das Chlorid bei dieser Temperatur in Chlor und Selenmonochlorid zerfällt:

$$2SeCl_4 = Se_2Cl_2 + 3Cl_2.$$

Das Selentetrachlorid ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in heissem Phosphoroxychlorid, aus welchem es, wie schon vorhin gesagt, in glänzenden Würfeln krystallisirt. An feuchter Luft zerfliesst es, indem zunächst Selenylchlorür entsteht (Weber):

$$SeCl_4 + H_2O = SeOCl_2 + 2HCl,$$

das dann weiter in selenige Säure und Salzsäure übergeht. Mit Wasser entstehen unter Erwärmung sogleich diese Producte:

$$SeCl_4 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HCl.$$

Schwefeldioxyd ist ohne Einwirkung auf das Chlorid, Schwefelwasserstoff bildet Salzsäure und Selenschwefel, Ammoniak bildet bei gewöhnlicher Temperatur Selen, Stickgas und Wasserstoffgas, bei niederer Tem-

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 2009.

peratur und bei Anwendung von verdünntem Ammoniak auch Selenstickstoff (G. Espenschied). Mit Phosphorpentachlorid verbindet es sich zu einer orangegelben Masse von der Zusammensetzung $SeCl_4$, $2\,PCl_5$.

Selen und Brom.

Literatur: Serullas, Ann. chim. phys. 35, 349. — Schneider, Pogg. Ann. 128, 327.

Selenmonobromid.

Einfach-Bromselen.

Formel: Se_2Br_2. — Moleculargewicht = 318 (nach Stas = 317·5). In 100: Se = 49·69, Br = 50·31.

Das Einfach-Bromselen wird am besten dargestellt, indem man 15·9 Thle. Selen in grossen Stücken allmälig mit 16 Thln. Brom versetzt und das Ganze bis zur Vereinigung sich selbst überlässt. Pulverförmiges Selen vereinigt sich mit Brom unter heftiger Wärmeentwickelung. Man übergiesst deswegen bei Anwendung von Selenpulver dasselbe zweckmässig mit Schwefelkohlenstoff und lässt dann das Brom zufliessen. Es bildet eine dunkel blutrothe, in dickeren Schichten fast schwarze und undurchsichtige Flüssigkeit, welche in dünneren Schichten das Licht schön rubinroth hindurchlässt. Das Spectrum derselben bildet ein System von fast gleich abstehenden Linien [1]). Das Bromid riecht dem Chlorschwefel ähnlich und hat ein specifisches Gewicht von 3·604 bei 15°. Es ist bei 225 bis 230 unter noch grösserer Zersetzung als die entsprechende Schwefelverbindung flüchtig. Beim Erhitzen entweicht zuerst Brom, dann Selentetrabromid, hierauf Selenbromür und zuletzt Selen. Mit Wasser zersetzt es sich zu Selen, seleniger Säure und Bromwasserstoffsäure:

$$2\,Se_2Br_2 + 3\,H_2O = 3\,Se + H_2SeO_3 + 4\,HBr.$$

Mit absolutem Alkohol bildet sich in Lösung gehendes Selentetrabromid und sich in Flocken abscheidendes Selen ($2\,Se_2Br_2 = Se + SeBr_4$). Jodäthyl löst Selenbromür, bald aber tritt Umsetzung ein, indem sich Bromäthyl und Selenjodür bilden. Behandelt man die Lösung des Selenbromürs in Schwefelkohlenstoff mit Cyansilber, so bildet sich etwas Selencyan [2]). Das Selenbromür löst etwa 22 Proc. Selen, welches beim Vermischen mit Schwefelkohlenstoff als rothe Masse abgeschieden wird.

[1]) Gernez, Compt. rend. 74, 1190. — [2]) Pogg. Ann. 129, 634.

Selentetrabromid.

Vierfach-Bromselen.

Formel: $SeBr_4$. — Moleculargewicht = 399 (nach Stas 398·00). — In 100: Se = 19·8, Br = 80·2.

Die Verbindung entsteht unter Zischen und Wärmeentwickelung, wenn Brom zu Selenbromür hinzugesetzt wird. Wird das Bromür in Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Bromäthyl gelöst, so scheidet sich auf Zusatz von Brom das Bromid als gelbes, krystallinisches Pulver aus, das beim Stehen neben Natronkalk orangeroth wird und bei längerem Stehen neben demselben unter Bräunung Brom verliert. Es hält Schwefelkohlenstoff hartnäckig zurück.

Das Selentetrabromid ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig; beim Erhitzen auf 75 bis 80° entweicht zuerst Bromdampf, dann sublimirt bromürhaltiges Selenbromid in schwarzen glänzenden sechsseitigen Blättchen neben wenig reinem Selenbromid in dunkel orange-rothen Krystallen, hierauf dunkelgelbe, zarte federförmige Krystalle von verschiedener Zusammensetzung und es hinterbleibt Selenbromür. Mit feuchter Luft zerfällt es ebenfalls in Brom und Selenbromür, mit viel Wasser in selenige Säure und Bromwasserstoffsäure:

$$SeBr_4 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HBr.$$

Von Salzsäure wird es mit brauner Farbe, von Weingeist unter Zersetzung gelöst.

Selen und Jod.

Literatur: Trommsdorf, N. Tr. **12**, 2, 45. — R. Schneider, Pogg. Ann. **129**, 627.

Selenmonojodid.

Einfach-Jodselen.

Formel: Se_2J_2. — Moleculargewicht = 412 (nach Stas = 411·06). — In 100: Se = 38·35, J = 61·65.

Jod und Selen verbinden sich beim Zusammenschmelzen oder Zusammenreiben. Wendet man dabei gleiche Atome Jod und Selen an, so entsteht das Monojodid. Es bildet sich auch beim Erwärmen einer Lösung von Selenbromür in Jodäthyl. Das Selenmonojodid ist eine körnig kry-

stallinische, halb metallisch glänzende Masse, die bei 68 bis 70⁰ unter Entwickelung von wenig Joddampf zur dunkel schwarzbraunen, beim Erkalten wieder erstarrenden Flüssigkeit schmilzt. Bei längerem Erhitzen auf 100⁰ sowie durch alle Lösungsmittel des Jods zerfällt es in Jod und Selen. Mit Wasser zersetzt es sich in selenige Säure, Jodwasserstoff und Selen:

$$2\,Se_2J_2 + 3\,H_2O = H_2SeO_3 + 3\,Se + 4\,HJ.$$

Selentetrajodid.

Vierfach-Jodselen.

Formel: SeJ_4. — Moleculargewicht = 587 (nach Stas = 585·12). — In 100: Se = 13·46, J = 86·54.

Diese Verbindung wird am besten durch Vermischen einer concentrirten wässrigen Lösung von seleniger Säure mit Jodwasserstoffsäure dargestellt:

$$H_2SeO_3 + 4\,HJ = SeJ_4 + 3\,H_2O.$$

Sie entsteht auch beim Mischen von Jodäthyl und Selentetrabromid:

$$SeBr_4 + 4\,C_2H_5J = SeJ_4 + 4\,C_2H_5Br,$$

oder beim Zusammenreiben von Jod und Selen in entsprechendem Verhältniss. Das Selentetrajodid bildet eine dunkel blaugraue körnige Masse, die bei 75 bis 80⁰ zur schwarzbraunen in dünnen Schichten durchscheinenden Flüssigkeit schmilzt und bei andauerndem Erhitzen oder durch geeignete Lösungsmittel alles Jod verliert. Durch viel Wasser wird es langsam zersetzt.

Selen und Fluor.

Leitet man nach G. J. Knox Selendampf über in einer Platinkugel schmelzendes Fluorblei, so entsteht Fluorselen, welches sich in der Vorlage zu Krystallen verdichtet. Das Fluorselen soll unzersetzt flüchtig und in Flusssäure löslich sein, durch Wasser aber zersetzt werden.

Selen und Sauerstoff.

Von Selenoxyden ist nur eins, das Selendioxyd (SeO_2) mit Sicherheit bekannt, von Oxysäuren zwei, die selenige Säure (H_2SeO_3) und die Selensäure (H_2SeO_4). Nach Berzelius existirt auch noch ein niederes Selenoxyd, vielleicht SeO, das beim Verbrennen des Selens in Luft oder Sauerstoff sich bilden und von dem der dabei auftretende Rettiggeruch herrühren soll. Nach ihm vermag schon 0·001 g Selen beim Verbrennen ein Zimmer mit dem Rettiggeruch zu füllen. In grösserer Menge soll die fragliche Verbindung beim Erhitzen von Schwefelselen mit Königswasser, dessen Gehalt an Salpetersäure zur Oxydation des Schwefelselens nicht hinreichend ist, erhalten werden. Die Existenz dieser Verbindung ist aber zum mindesten zweifelhaft. Der Rettiggeruch rührt nach Sacc von einer Spur sich bildenden Selenwasserstoffs her.

Selenige Säure.

Literatur: Berzelius, Lehrb. der Chem. 5. Aufl., S. 204. — Fischer, Pogg. Ann. **10**, 152; **67**, 412. — H. Rose, Pogg. Ann. **113**, 472. — Wohlwill, Ann. Chem. Pharm. **114**, 169. — R. Weber, Pogg. Ann. **118**, 479. — J. Thomsen, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 598.

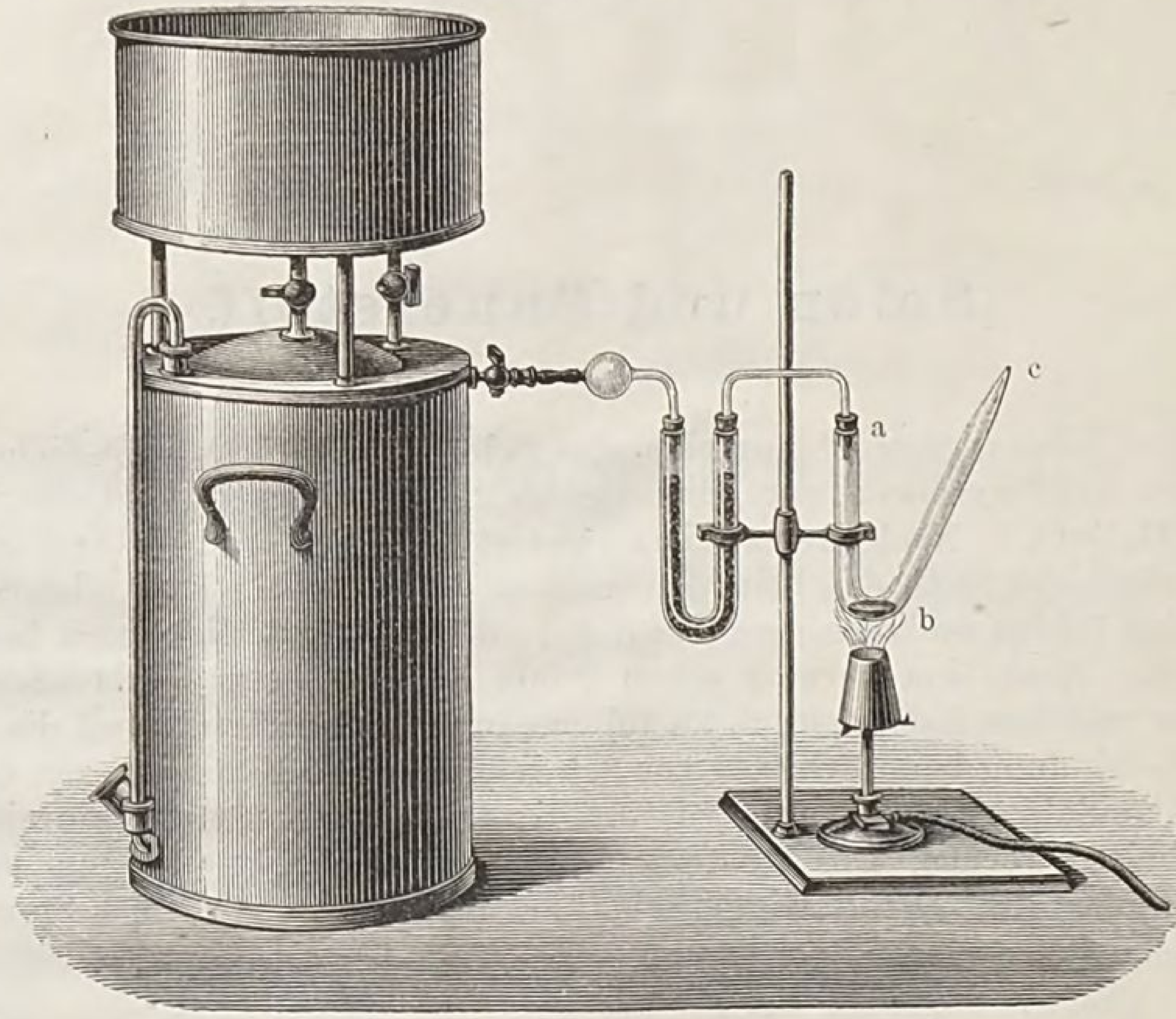
Formel des Selendioxyds: SeO_2. — Moleculargewicht = 111 (nach Stas = 110·92). — In 100: Se = 71·17, O = 28·83.

Formel der selenigen Säure: H_2SeO_3. — Moleculargewicht = 129 (nach Stas = 128·88). — In 100: SeO_2 = 86·05, H_2O = 13·95.

Wenn man Selen in einem Strome Sauerstoffgas stark erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt mit einer an der Base weissen, an den Kan-

ten und an der Spitze bläulich grünen, nicht sehr hellen Flamme zu Selendioxyd. Der Fig. 254 abgebildete Apparat kann zu dieser Verbrennung benutzt werden. Die weite gebogene Glasröhre *a b c*, worin sich das Selen bei *b* befindet, steht mit einem Gasometer in Verbindung, in welchem Sauerstoff enthalten ist, der beim Ausströmen zunächst eine mit Chlor-

Fig 254.



calcium oder Bimsstein und Schwefelsäure gefüllte U-Röhre passirt. Das Selendioxyd verdichtet sich im oberen Theile der Röhre in langen vierseitigen Nadeln.

Selen wird durch Erhitzen mit Salpetersäure sehr leicht zu seleniger Säure oxydirt und gelöst; aus der Lösung lässt sich Wasser und überschüssige Salpetersäure durch Verdampfen entfernen, so dass Selendioxyd zurückbleibt.

Nach Wohlwill[1]) ist es, um Verlust zu vermeiden, erforderlich, das Verdampfen der Lösung schliesslich in einer Retorte auszuführen. Sobald nämlich die Salpetersäure und das Wasser entfernt sind, geräth die rückständige, auf ein sehr kleines Volumen reducirte Flüssigkeit plötzlich in lebhafte wallende Bewegung, der unmittelbar, unter heftigem Stosse, das Erstarren folgt. Dabei füllt sich die Retorte mit weissen Nebeln, und schon ehe dies geschieht, setzen sich in derselben Krystalle von Selendioxyd an. Die Reaction kann so heftig sein, dass eine dicht angelegte Vorlage zertrümmert wird. Die Ursache derselben ist wahrscheinlich die heftige Wärmeentwickelung bei dem Erstarren des noch von einer geringen Menge Wasser flüssigen Selenigsäureanhydrids. Das zurückbleibende trockene

[1]) Ann. Chem. Pharm. **114**, 176.

Anhydrid ist weiss, schneeartig. Um es vollkommen rein zu erhalten, sublimirt man es in der Retorte; es schmilzt dabei nicht. Jede Spur von Staub (organische Substanz) bewirkt bei der Sublimation Ausscheidung von Selen durch Desoxydation des Anhydrids. Das explosionsartige Aufwallen konnten jedoch weder J. Thomsen noch Topsoë jemals bemerken [1]).

Nach Fischer [2]) hängt dem auf genannte Weise bereiteten Selendioxyd immer etwas Selensäure an, welche ihm die Eigenschaft ertheilt, an der Luft feucht zu werden. Um es hiervon und von etwas Schwefelsäure (von einem Schwefelgehalt des Selens herrührend) zu befreien, löst man nach Thomsen [3]) das bis zu beginnender Sublimation erhitzte Oxyd in Wasser und versetzt mit Barytwasser, so lange eine abfiltrirte Probe noch einen bleibenden Niederschlag damit gibt. Dadurch werden schwefelsaures und selensaures Baryum ausgefällt, und etwa gebildetes selenigsaures Baryum bleibt in der überschüssigen selenigen Säure gelöst. Man verdampft dann zur Trockne und sublimirt.

Das Selendioxyd sublimirt in weissen häufig sehr langen vierseitigen Nadeln von grossem Glanz oder bei plötzlichem Abkühlen als dichte durchscheinende weisse Masse. Das spec. Gew. desselben ist nach Clausnizer [4]) = 3·9583 bei 15·7°. Es schmilzt bei gewöhnlichem Luftdrucke nicht und verdampft unter dem Siedepunkte der Schwefelsäure mit grüngelbem, dem Chlor ähnlichem Dampf. Derselbe gibt nach Gernez [5]) (bei 50 cm Dicke) ein im Roth continuirliches, im übrigen Theile, namentlich im Blau und Violett reich mit Absorptionslinien ausgestattetes Spectrum.

Die Bildungswärme des Selendioxyds beträgt 57 710 Wärmeeinheiten pro Mol. (Thomsen [6])).

An der Luft zieht das Selendioxyd, das von Spuren von Selensäure befreite langsamer, Feuchtigkeit an und ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. Bei der Auflösung in Wasser tritt eine geringe Temperaturerniedrigung ein, indem dabei pro Mol. SeO_2 920 Wärmeeinheiten verbraucht werden. Beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure oder beim Lösen des Oxyds in $^1/_5$ des Gewichts heissem Wasser, beim Erkalten krystallisirt die selenige Säure (H_2SeO_3) in grossen der Länge nach gestreiften, dem Salpeter sehr ähnlichen wasserhellen Krystallen, die an trockner Luft verwittern, an feuchter Luft leicht Wasser anziehen. Ihr spec. Gewicht ist nach Clausnizer bei 15·7° = 3·0066. Beim Erhitzen zerfallen sie in Wasser und Selendioxyd. Auch in Alkohol ist das Selendioxyd leicht und in grosser Menge löslich.

Die selenige Säure ist der schwefligen Säure (H_2SO_3) analog zusammengesetzt; während aber diese kräftig desoxydirend wirkt, gibt die selenige Säure leicht Sauerstoff an oxydirbare Körper ab. Schon beim Aufbewahren färbt sie sich durch den Staub der Luft röthlich, durch Ausscheidung von Selen und aus ihren Lösungen fällt schweflige Säure oder ein Schwefligsäure-Salz das Selen in voluminösen Flocken. Es muss dabei aber, wie H. Rose nachgewiesen, Salzsäure vorhanden sein, obgleich diese bei der Reaction ganz unverändert bleibt. Nimmt man an, dass in einer

[1]) Topsoë, Krystallogr.-kemiske Unders. ov. de selens. Salte, Kopenhagen, 1870, 5. — [2]) Pogg. Ann. 67, 412. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 598. — [4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 2009. — [5]) Compt. rend. 74, 803. — [6]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533.

wässrigen Lösung die Perhydroxylselenigesäure $Se(OH)_4$ enthalten ist, so kann dabei durch die Salzsäure zuerst ein Chlorid $Se{(OH)_2 \atop Cl_2}$ gebildet sein[1]):

$$Se(OH)_4 + 2HCl = Se{(OH)_2 \atop Cl_2} + 2H_2O,$$

welches dann durch schweflige Säure unter Rückbildung von Salzsäure reducirt würde:

$$Se{(OH)_2 \atop Cl_2} + 2H_2SO_3 = Se + 2HCl + 2H_2SO_4.$$

Eine solche Einwirkung erhält einige Wahrscheinlichkeit durch die Angabe Rathke's[2]), dass eine Lösung von seleniger Säure in Salzsäure beim Abdampfen Chlorselen liefert.

Auch durch verschiedene Metalle, wie Eisen, Zink, Kupfer, Silber, wird das Selen bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschieden. Bringt man einen Silberdraht in eine solche Lösung, so läuft er gelb oder braun an, indem er sich mit Selensilber bedeckt und zwar auch noch in Flüssigkeiten, welche nur $^1/_{20000}$ bis $^1/_{50000}$ Selen enthalten (Fischer[3])). Zink löst sich in concentrirter seleniger Säure unter Bildung von Selenzink, freiem Selen und übersaurem selenigsaurem Zink (Wöhler[4])). Schwefelwasserstoff bildet mit seleniger Säure Wasser und ein Gemisch von Schwefel und Schwefelselen, welches aber immer die Zusammensetzung SeS_2 besitzt:

$$H_2SeO_3 + 2H_2S = SeS_2 + 3H_2O.$$

Mit Phosphorpentachlorid gibt das Selendioxyd Selentetrachlorid, mit Phosphoroxychlorid Selenylchlorür:

$$3SeO_2 + 3PCl_5 = 3SeCl_4 + P_2O_5 + POCl_3$$
$$3SeO_2 + 2POCl_3 = 3SeOCl_2 + P_2O_5,$$

mit Selentetrachlorid im zugeschmolzenen Rohr erhitzt Selenylchlorür:

$$SeO_2 + SeCl_4 = 2SeOCl_2,$$

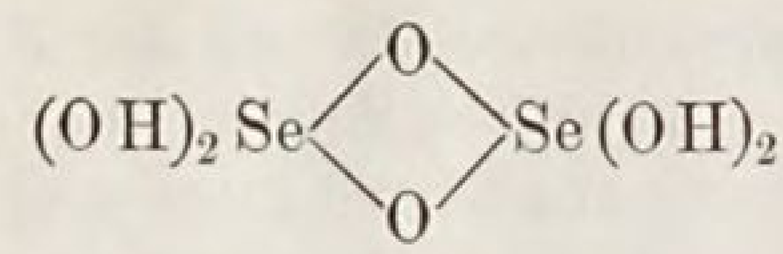
und mit Salzsäure die Verbindungen: $SeO_2, 2HCl$ und $SeO_2, 4HCl$. Mit trocknem Ammoniak vereinigt es sich nicht, sondern wird davon unter Bildung von Selen, Stickgas und Wasser zersetzt:

$$3SeO_2 + 4NH_3 = 6H_2O + 3Se + 4N.$$

Die selenige Säure ist eine starke zweibasische Säure, die neutrale Salze $(Me)_2SeO_3$ und saure Salze $\left.{Me \atop H}\right\} SeO_3$ bildet[5]). Ausserdem existiren noch übersaure Salze von der Formel: $MeH_3Se_2O_6$, die als moleculare Verbindungen von saurem Salz und Säurehydrat ($MeHSeO_3 + H_2SeO_3$) oder als Salze einer eigenthümlichen Säure:

1) Michaelis, Jenaische Zeitschr. f. Nat. u. Med. 6, 88. — 2) Ann. Chem. Pharm. 152, 194. — 3) Pogg. Ann. 10, 152. — 4) Ann. Chem. Pharm. 63, 279.

5) Untersuchungen über selenigsaure Salze siehe C. F. Nilson, Bull. soc. chim. (2) 23, 260, 353, 494; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 655.



betrachtet werden können und einige basische Salze.

Die löslichen *Salze der Säure* werden direct aus einer Lösung der Säure und den betreffenden Basen oder deren Kohlensäure-Salzen dargestellt, die unlöslichen durch Wechselzersetzung erhalten. Die neutralen Alkalisalze reagiren alkalisch, die zweifachsauren reagiren sauer. Selenigsaures Ammon wird beim Erhitzen zerlegt, hinterlässt Selen

$$(NH_4)_2SeO_3 = 3H_2O + H_2 + N_2 + Se$$

oder

$$3(NH_4)_2SeO_3 = 9H_2O + 2NH_3 + 2N_2 + 3Se.$$

Daher geben auch andere Selenigsäure-Salze, wenn sie mit Salmiak erhitzt werden, Selen (S. 771).

Die *Constitution* der selenigen Säure ist entsprechend der der schwefligen Säure entweder

$$SeO(OH)_2 \text{ oder } SeO_2\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$$

und das Selen in der ersten Formel entweder zwei- oder vierwerthig, in der letzten zwei- oder sechswerthig (vergl. S. 634).

Erkennung und Bestimmung der selenigen Säure. Viele Reactionen der selenigen Säure sind schon im Vorhergehenden angegeben. Es wird nicht überflüssig sein, die zum Nachweis derselben wichtigsten hier noch einmal kurz zusammenzustellen. — *Schwefelwasserstoff* bewirkt in den durch Salzsäure angesäuerten Lösungen der selenigen Säure sogleich einen citronengelben Niederschlag, welcher durch Erhitzen dunkelgelb bis zinnoberroth wird. — Durch *Schwefelammonium* entsteht in einer neutralen oder alkalischen Lösung eines selenigsauren Salzes ein rother oder rothbrauner Niederschlag, welcher in Ammoniak unlöslich, in überschüssigem Schwefelammonium leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder gefällt wird. — Durch *schweflige Säure* entsteht in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung ein flockiger rother Niederschlag von Selen, welcher sich beim Kochen zusammenballt und schwarz wird. Ebenso wird durch metallisches *Zink* oder *Eisen*, wenn auch nur allmälig und unvollständig, durch *Zinnchlorür* dagegen leicht und vollständig die selenige Säure reducirt. Setzt man zu einer Lösung von seleniger Säure viel concentrirte Schwefelsäure und dann eine Lösung von *Eisenvitriol*, so entsteht an der Grenze beider Flüssigkeitsschichten ein braunrother Ring von freiem Selen, welcher dem ganz ähnlich ist, welcher bei der Prüfung auf Salpetersäure erhalten wird. Die Reactionen unterscheiden sich aber dadurch, dass bei Anwesenheit von Salpetersäure die Färbung beim Umschütteln und Verdünnen mit Wasser verschwindet, während sich bei Anwesenheit von Selen dieses mit rother Farbe zu Boden setzt.

Setzt man zu einer neutralen Lösung von selenigsaurem Alkali ein Baryumsalz, so entsteht ein weisser Niederschlag, der in Salzsäure löslich ist.

Erhitzt man ein selenigsaures Salz auf der Kohle vor dem Löthrohr, so zeigt die Flamme einen azurblauen Schein und es tritt der Geruch nach faulem Rettig auf. Eine Perle aus Kieselsäure und Soda wird mit selenigsaurem Salz in der Reductionsflamme erhitzt braunroth, in der Oxydationsflamme aber wieder farblos.

Bei der quantitativen Bestimmung der selenigen Säure wird daraus Selen reducirt oder Schwefelselen gefällt. Es ist dies schon Seite 784 besprochen worden.

Chlorid der selenigen Säure.

Selenylchlorür oder Selenacichlorid.

Literatur: Weber, Pogg. Ann. **118**, 615. — Michaelis, Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Nat. **6**, 86.

Formel: $SeOCl_2$. — Moleculargewicht $= 166$ (nach Stas $= 155{\cdot}696$). — In 100: $Se = 47{\cdot}59$, $Cl = 42{\cdot}77$, $O = 9{\cdot}64$.

Entsprechend der Betrachtung S. 638 leiten sich von der selenigen Säure zwei Chloride ab:

$$SeO\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} \quad \text{und} \quad SeO\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix},$$

von denen, wie bei der schwefligen Säure, nur das letztere bekannt ist. Das Selenylchlorür wurde zuerst von Weber durch Einwirkung von Selentetrachlorid auf selenige Säure dargestellt:

$$SeCl_4 + SeO_2 = 2\,SeOCl_2.$$

Man bringt beide Substanzen im äquivalenten Verhältniss in ein Glasrohr, schmilzt dies zu, erhitzt es im Oelbade auf 150⁰ und destillirt die erhaltene Flüssigkeit mehrfach, um die röthliche Farbe, welche das Destillat zuerst besitzt, zu beseitigen. Man muss dabei Anwendung von Kork möglichst vermeiden. Auch bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Selendioxyd entsteht vorübergehend das Selenylchlorür (Seite 791), ebenso bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid:

$$3\,SeO_2 + 2\,POCl_3 = 3\,SeOCl_2 + P_2O_5,$$

jedoch nur in geringer Menge, da sich das gebildete Phosphorpentoxyd so fest um das Selendioxyd legt, dass dieses dadurch einer weiteren Einwirkung entzogen wird.

Das Selenylchlorür bildet eine schwach gelbe an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei $179{\cdot}5^0$ (corrig., uncorrig. bei 175^0 bis 176^0) siedet,

unter 0° zu einer farblosen krystallinischen Masse erstarrt und bei 10° schmilzt. Das specifische Gewicht ist bei 13° = 2·44. Selendioxyd ist darin löslich und geht bei der Destillation des Chlorids immer zum Theil mit über, so dass ein Ueberschuss desselben bei der Darstellung zu vermeiden ist. Es krystallisirt aus dieser Lösung nicht in Nadeln, sondern in würfelähnlichen Krystallen.

Von Wasser wird das Selenylchlorür leicht unter Bildung von seleniger Säure und Salzsäure zersetzt:

$$SeOCl_2 + 2H_2O = H_2SeO_3 + 2HCl,$$

mit Ammoniak entsteht Selendioxyd, Selen, Stickgas und Chlorammonium:

$$6SeOCl_2 + 16NH_3 = 3SeO_2 + 3Se + 4N + 12NH_4Cl,$$

mit Thionylchlorür Selentetrachlorid und Schwefeldioxyd:

$$SeOCl_2 + SOCl_2 = SeCl_4 + SO_2,$$

mit Phosphorchlorür unter heftiger Reaction Selentetrachlorid, Selenmonochlorid und Phosphoroxychlorid:

$$3SeOCl_2 + 3PCl_3 = SeCl_4 + Se_2Cl_2 + 3PCl_3O,$$

mit Phosphoroxychlorid Selentetrachlorid und Phosphorsäureanhydrid:

$$3SeOCl_2 + 2PCl_3O = 3SeCl_4 + P_2O_5.$$

Mit Zinnchlorid vereinigt es sich zu einer festen krystallinischen Verbindung.

Ein Selenylbromür entsteht wahrscheinlich in einer dem Chlorür analogen Weise. Wenigstens beobachtete Schneider[1]), dass beim Erhitzen gleicher Molecüle Selentetrabromid und Selendioxyd eine braune Flüssigkeit entsteht, die zu langen Nadeln erstarrt.

Selendioxyd und die Halogensäuren.

Nach H. Ditte[2]) wird trockene Chlorwasserstoffsäure von Selenigsäureanhydrid unter lebhafter Wärmeentwickelung absorbirt, indem zunächst eine Verbindung von der Zusammensetzung $SeO_2, 2HCl$ als schwach amberfarbige Flüssigkeit entsteht. Dieselbe beginnt bei 26° Chlorwasserstoff zu verlieren und bei 106° ist ihre Dissociationsspannung ungefähr gleich dem Atmosphärendruck. Die Verbindung vermag bei gewöhnlicher Temperatur noch mehr Salzsäure aufzunehmen, indem unter Bildung von hellgelben Flitterchen eine hellgelbe Masse von der Zusammensetzung $SeO_2, 4HCl$ entsteht, die sich leicht dissociirt und schon unter 0° eine be-

[1]) Pogg. Ann. 129, 450. — [2]) Compt. rend. 83, 56 u. 223; Ann. chim. phys. (5) 10, 82.

trächtliche Dampfspannung besitzt. In Wasser ist sie ohne Gasentwickelung löslich. Mit Bromwasserstoffsäure entsteht sogleich die Verbindung $SeO_2, 4HBr$ (ohne vorherige Bildung von $SeO_2, 2HBr$) in stahlgrauen glänzenden Flitterchen, die über 55° in Selenigsäureanhydrid, Bromwasserstoff, freies Brom, Selen und Wasser zerfällt. Bei — 15° entsteht eine Verbindung $SeO_2, 5HBr$ in braunen glänzend zusammengehäuften Krystallflittern, welche oberhalb 65° unter Freiwerden von Brom zerfällt. Jodwasserstoffsäure reducirt die selenige Säure unter Abscheidung von Jod zu Selen und Wasser, Fluorwasserstoffsäure vereinigt sich damit unter Temperaturerhöhung, die entstandene Verbindung ist aber noch nicht untersucht.

Selensäure.

Literatur: E. Mitscherlich, Pogg. Ann. 9, 623; Berl. Akad. Ber. 1855, 409.

Formel: H_2SeO_4. — Moleculargewicht = 145 (nach Stas = 144·84). — In 100: Se = 54·48, O = 44·14, H = 1·38.

Ein Selensäureanhydrid ist bis jetzt nicht, wenigstens nicht im reinen Zustande, erhalten worden. v. Gerichten[1]) versuchte dasselbe durch Ueberleiten von Sauerstoff und dampfförmigen Selendioxyd über glühenden Platinschwamm darzustellen (vergl. S. 648) und erhielt dabei einmal in der Vorlage einen dem Schwefelsäureanhydrid ähnlichen weissen Anflug, der sich in Wasser unter Zischen löste und damit neben seleniger Säure auch Selensäure bildete. Bei einer Wiederholung dieses Versuchs konnte aber nur selenige Säure erhalten werden. Auch durch Wasserentziehung lässt es sich nicht aus der Selensäure erhalten, da diese dabei in Sauerstoff und Selendioxyd zerfällt.

Die Selensäure kann entweder durch Schmelzen von Selen oder seleniger Säure mit salpetersauren Alkalien oder durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf Selenigsäure-Salze dargestellt werden. Der erste Weg ist von Berzelius, der zweite von Mitscherlich angegeben worden. Sie bildet sich auch nach Wohlwill[2]) beim Erwärmen von seleniger Säure mit chromsaurem Kalium, mit Blei- oder Mangansuperoxyd[3]), dagegen nicht oder doch nur in sehr geringer Menge[4]) bei Behandlung von seleniger Säure mit salpetriger Säure, Salpetersäure oder mit Königswasser.

Da nach der Methode von Mitscherlich beim Schmelzen von Selen mit salpetersaurem Kalium oder Natrium sich leicht Selen verflüchtigt, so ist es zweckmässig, das Selen durch Salpetersäure erst zu seleniger Säure zu oxydiren, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalium oder kohlensaurem

[1]) Ann. Chem. Pharm. 168, 217. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 114, 169. — [3]) Unterselensäure bildet sich dabei nicht (S. 812). — [4]) Fischer, Pogg. Ann. 67, 411; J. Thomsen, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 598.

Natrium zu neutralisiren, einzudampfen, und den trocknen Rückstand zu schmelzen, wenn nöthig unter Zusatz von Salpetersäure-Salz. Das selenigsaure Kalium oder Natrium sind dann in Selensäure-Salz umgewandelt.

Wenn man die erhaltene Schmelze in Wasser löst, die Lösung mit Salpetersäure neutralisirt, oder schwach sauer macht und längere Zeit kocht, um das immer vorhandene Salpetrigsäure-Salz zu zersetzen, ihr, nach dem Erkalten, eine Lösung von salpetersaurem Blei zugibt, so fällt schwerlösliches selensaures Blei nieder. Wird dies, nach sorgfältigem Auswaschen, in Wasser gerührt und wird durch die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas geleitet, so entsteht unlösliches Schwefelblei und Selensäurehydrat geht in Lösung:

$$PbSeO_4 + H_2S = PbS + H_2SeO_4.$$

Die Zersetzung des Bleisalzes erfolgt aber nach Wohlwill sehr langsam und sehr unvollständig, weil es von dem entstehenden Schwefelblei eingehüllt wird. Dies Verfahren der Bereitung von Selensäurehydrat, früher das übliche, ist deshalb beinahe ganz aufgegeben worden (vergl. jedoch S. 805).

Nach v. Hauer[1]) gibt man zu der, nach Zusatz von Salpetersäure einige Zeit gekochten Lösung der Schmelze eine Lösung von salpetersaurem Calcium. Sind die Lösungen hinreichend concentrirt, so scheidet sich sogleich selensaures Calcium als krystallinischer Niederschlag aus, und der Rest des Salzes ist durch Eindampfen, durch Concentriren der Flüssigkeit zu erhalten. Selensaures Calcium ist nämlich so schwer löslich, wie schwefelsaures Calcium, wie Gyps. Durch Auflösen des Salzes in kaltem Wasser und Ausfällen desselben durch Erhitzen der Lösung, kann es vollkommen rein erhalten werden. Wie das schwefelsaure Calcium ist nämlich das selensaure Calcium in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. Man kocht nun das reine Salz mit Wasser und frisch gefälltem sehr sorgfältig ausgewaschenem oxalsaurem Cadmium, einem ebenfalls sehr schwer löslichen Salze, das durch Wechselzersetzung aus einem löslichen Cadmiumsalze und oxalsaurem Ammonium zu erhalten ist. Selensaures Calcium und oxalsaures Cadmium setzen sich beim Kochen mit Wasser um; es entsteht unlösliches oxalsaures Calcium und lösliches selensaures Cadmium. Die Umsetzung ist beendet und es ist genug oxalsaures Cadmium angewandt worden, wenn eine Probe der Flüssigkeit, nachdem man daraus durch Schwefelwasserstoff das Cadmium gefällt hat, mit oxalsaurem Ammonium keine Reaction auf Kalk gibt. Man filtrirt dann die Lösung des selensauren Cadmiums vom oxalsauren Calcium ab und leitet durch dieselbe Schwefelwasserstoffgas; es scheidet sich Schwefelcadmium aus und Selensäurehydrat geht in Lösung:

$$CdSeO_4 + H_2S = H_2SeO_4 + CdS.$$

Selen, in Wasser suspendirt, wird durch Einleiten von Chlorgas ebenfalls zu Selensäure oxydirt, indem, selbstverständlich, zugleich Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) entsteht:

$$Se + 6Cl + 4H_2O = H_2SeO_4 + 6HCl.$$

[1]) Wien. akad. Ber. **39**, 399; Jahresber. f. Chem. 1860, 85.

Auf gleiche Weise wird selenige Säure, in Lösung, durch Chlorgas in Selensäure verwandelt und natürlich viel rascher als Selen:

$$H_2SeO_3 + H_2O + Cl_2 = H_2SeO_4 + 2HCl.$$

Zur Darstellung einer reinen Lösung von Selensäurehydrat ist dieser Weg nicht benutzbar, weil sich die Salzsäure nicht von der Selensäure abdampfen lässt, ohne diese zu seleniger Säure zu desoxydiren; ja schon bei längerem Stehen der Flüssigkeit, in welcher sich beide Säuren befinden, erfolgt Umwandlung in selenige Säure. Aber der Weg ist brauchbar zur Darstellung von Selensäure-Salzen, welche sich von Chloriden trennen lassen, so zur Darstellung von selensaurem Kupfer, das Wohlwill[1]) zur Bereitung der Selensäure empfiehlt. Gibt man nämlich zu der, aus einer Lösung von seleniger Säure, durch Einleiten von Chlorgas erhaltenen Lösung von Selensäure und Salzsäure, nachdem aus ihr das freie Chlor abgedunstet ist, kohlensaures Kupfer[2]), so lange dies gelöst wird, so resultirt eine Lösung von selensaurem Kupfer und Kupferchlorid. Eine Abänderung des Verfahrens ist, dass man die Lösung der selenigen Säure mit feuchtem, frisch gefälltem kohlensaurem Kupfer neutralisirt, wobei sich das entstehende selenigsaure Kupfer als blauer krystallinischer Niederschlag ausscheidet und dass man dies Salz dann in der Flüssigkeit, durch Einleiten von Chlorgas in selensaures Kupfer umwandelt. Das Ende der Umwandlung wird hier annähernd aus dem Verschwinden des Selenigsäure-Salzes erfahren, man muss indess, wenn die Flüssigkeit klar geworden, noch fortfahren, Chlor einzuleiten, weil die gleichzeitig entstehende Salzsäure das Selenigsäure-Salz löst. Dann verfährt man wie vorhin, man neutralisirt mit kohlensaurem Kupfer.

Mag nun das Gemenge von selensaurem Kupfer und Kupferchlorid, auf die eine oder andere Weise erhalten sein, die beiden Salze müssen getrennt werden. Man kann aus der Lösung das erstere Salz durch starken Weingeist, als bläulich weissen Niederschlag abscheiden, das Chlorid bleibt in Lösung. Hierbei muss der Niederschlag sogleich auf ein Filter gebracht und schnell mit Weingeist ausgewaschen werden, er wird sonst krystallinisch und schliesst dann leicht Chlorid ein. Auch durch Krystallisation lassen sich die beiden Salze trennen; aus der eingedampften Lösung krystallisirt das selensaure Kupfer zuerst. Die erhaltenen Krystalle, welche völlig dem Kupfervitriol gleichen, müssen aber durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden.

Die Lösung des reinen selensauren Kupfers wird nun mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wie oben die Lösung des selensauren Cadmiums; es entstehen Schwefelkupfer und Selensäurehydrat:

$$CuSeO_4 + H_2S = H_2SeO_4 + CuS.$$

Diese Methode hat den Nachtheil, dass man danach immer etwas schwefelsäurehaltige Selensäure erhält, indem, wie Topsoë[3]) nachgewie-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **114**, 172.

[2]) Um Schwefelsäure ganz auszuschliessen, fällt man dies nicht aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer, sondern aus einer Lösung von Kupferchlorid durch reines kohlensaures Natrium.

[3]) Inauguraldissertation: Kryst. kem. Undersogelser ov. de selens. Salte. Kjobenhaven 1870; Tidsskr. for Chem. og Phys. 1870, 9, 245.

sen, bei dem Auswaschen des Schwefelkupfers immer theilweise Oxydation unter Bildung von Schwefelsäure eintritt.

v. Gerichten[1]) ist deshalb zu der ursprünglichen Mitscherlich'schen Methode zurückgekehrt, indem er selensaures Blei darstellt und dies durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach ihm wird dies Salz bei Anwendung eines starken Stromes von Schwefelwasserstoff so vollständig zersetzt, dass das nach dem Auswaschen zurückbleibende Schwefelblei keine Spur von Selensäure enthält. Bei Anwendung von schwefelhaltigem Selen fällt er zuerst mit Baryumsalz und behandelt den Niederschlag mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium in der Kälte. Dadurch wird allein das selensaure Baryum[2]), nicht aber das schwefelsaure zersetzt und es geht reines selensaures Kalium in Lösung:

$$BaSeO_4 + K_2CO_3 = BaCO_3 + K_2SeO_4.$$

Aus diesem wird dann durch Wechselzersetzung selensaures Blei dargestellt.

Thomsen[3]) zersetzt zur Darstellung der Selensäure selenigsaures Silber mit Brom:

$$Ag_2SeO_3 + H_2O + Br_2 = 2 \cdot AgBr + H_2SeO_4.$$

Die nach seiner Vorschrift dargestellte selenige Säure (S. 797) wird in Wasser gelöst, mit salpetersaurem Silber gefällt oder mit kohlensaurem Silber gesättigt und das in Wasser fast ganz unlösliche selenigsaure Silber mit Wasser und Brom geschüttelt, indem man anfangs Brom, später aber Bromwasser hinzusetzt, bis die Lösung eine schwach orange Farbe zeigt, welche von einem schwachen Ueberschuss von Brom herrührt. Man trennt alsdann die Lösung von dem ausgeschiedenen Bromsilber durch Filtriren und dampft bis zur gewünschten Concentration ein. Die so erhaltene Lösung von Selensäure ist nach Thomsen ganz frei von Schwefelsäure und seleniger Säure.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung von Selensäure kann durch Abdampfen so weit concentrirt werden, dass ihr Siedepunkt in der Nähe von 280° C. liegt, wo ihr specif. Gewicht dann 2·61 ist, und ihr Gehalt an Selensäurehydrat 95 Proc. beträgt (83·21 Proc. wasserfreie Säure). Stärkere Concentration, durch weiteres Abdampfen, lässt sich nicht erreichen, da die Säure bei 285° C. anfängt, in Sauerstoff und selenige Säure zu zerfallen. Bringt man aber die concentrirte Säure sehr heiss (etwa 260° C.) wiederholt unter die Glocke der Luftpumpe und reducirt man den Luftdruck auf einige Linien, so kann eine Säure von 2·627 spec. Gewicht erhalten werden, deren Gehalt an Hydrat 97·5 Proc. (85·46 Proc. wasserfreie Säure) beträgt (Fabian[4])).

Die concentrirte Selensäure gleicht der concentrirten Schwefelsäure, ist eine etwas dicke Flüssigkeit, welche begierig Wasser aus der Luft anzieht und sich mit Wasser unter Erhitzung mischt. Die verdünnte Säure löst Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas, die concentrirte in der Wärme auch Kupfer und selbst Gold, wobei sie theilweise zu

[1]) Ann. Chem. Pharm. 168, 214; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 162. — [2]) Geringe Mengen des selensauren Baryums bleiben dabei unzersetzt. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1869, 598. — [4]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1, 243.

seleniger Säure reducirt wird. Platin wird nicht gelöst. Durch Salzsäure wird die Säure, bei Digestion, in selenige Säure verwandelt, indem Chlor entweicht:

$$H_2SeO_4 + 2HCl = H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O.$$

Dadurch unterscheidet sie sich wesentlich von der Schwefelsäure. Aus der entstandenen Lösung von seleniger Säure kann dann das Selen durch schweflige Säure ausgefällt werden. Durch schweflige Säure oder durch Schwefelwasserstoff wird die Selensäure nicht reducirt. Die Wärmeentwickelung bei der Bildung einer Lösung von Selensäure aus Selen, Sauerstoff und Wasser (Se, O_3, aq.) beträgt pro Mol. 77240, aus Selenigsäureanhydrid, Sauerstoff und Wasser (SeO_2, O, aq.) 19530, aus einer Lösung von seleniger Säure und Sauerstoff (SeO_2, aq., O) 20450 Wärmeeinheiten (Thomsen[1])).

Die Selensäure ist wie die Schwefelsäure zweibasisch und bildet danach neutrale und saure Salze, sowie Doppelsalze. Die Wärmeentwickelung bei der Neutralisation mit Natriumhydroxyd beträgt pro Mol. (SeO_3, aq., 2NaOH, aq.) 30390 Wärmeeinheiten[1]). Die Avidität derselben ist etwas niedriger als die der Schwefelsäure; Thomsen fand sie = 0·45. Die selensauren Salze gleichen hinsichtlich der Form, Farbe und meist auch der Löslichkeit den entsprechenden Schwefelsäure-Salzen und sind mit diesen sowie mit den chromsauren und mangansauren isomorph. Sie unterscheiden sich nach H. Topsoë von den schwefelsauren Salzen dadurch, dass sie unter gleichen Bedingungen mit geringeren Wassermengen krystallisiren und einer weit niedrigeren Krystallisationstemperatur bedürfen, um gleiche Wassermengen aufzunehmen. Sie haben ein grösseres specif. Volum und einen grösseren Achsenwinkel als die entsprechenden schwefelsauren Salze und das Verhältniss des Achsenwinkels zu den beiden anderen Winkeln ist kleiner als bei jenen. Mit der Untersuchung der einfachen, sowie zahlreicher Doppelsalze der Selensäure haben sich in neuerer Zeit, besonders in krystallographischer und optischer Beziehung, H. Topsoë[2]), H. Topsoë und C. Cristiansen[3]) und v. Gerichten[4]) beschäftigt. Beim Erhitzen mit Salmiak werden die selensauren Salze zersetzt, auf dieselbe Weise wie selenigsaure Salze, nämlich unter Ausscheidung von Selen, und sie entwickeln mit Salzsäure erhitzt Chlor, indem selenige Säure entsteht (vgl. S. 770). Dadurch unterscheiden sie sich sehr von den Schwefelsäure-Salzen. Mit Kohle gemengt und erhitzt findet Verpuffung statt; auch hierin verhalten sich die Schwefelsäure-Salze anders.

Die Constitution der Selensäure entspricht der der Schwefelsäure. Chloride oder Bromide derselben sind nicht bekannt und scheinen nicht existenzfähig zu sein.

Zur Erkennung und Bestimmung der Selensäure. — Die Reactionen der Selensäure ergeben sich aus dem Vorhergehenden. Sie wird weder in saurer noch alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium oder schweflige Säure gefällt. Mit Salzsäure gekocht, entwickelt sich Chlor und die Flüssigkeit zeigt die Reactionen der seleni-

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533. — [2]) S. die S. 804, Anmerk. 3), citirte Abhandlung. — [3]) Ann. chim. phys. (4) 31, 1; Pogg. Ann. Ergänzungsb. 6, 499. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 1868, 214; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 162.

gen Säure. Setzt man zu einer schwach blauen, mit Wasser verdünnten Lösung von Indigo in Schwefelsäure ein selensaures Salz, ein lösliches oder unlösliches, fügt noch Schwefelsäure oder Salzsäure hinzu und erwärmt, so wird die Lösung entfärbt. Durch Chlorbaryum entsteht in Lösungen von Selensäure oder deren Salzen ein weisser Niederschlag von selensaurem Baryum, der in Salpetersäure unlöslich, in Salzsäure dagegen beim Kochen unter Entwickelung von Chlor löslich ist.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die selensauren Salze wie die selenigsauren.

Bei der quantitativen Bestimmung der Selensäure kocht man die Lösung anhaltend mit Salzsäure so lange, bis sich kein Chlor mehr entwickelt und fällt dann mit schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff. Die Bestimmung der Selensäure als selensaures Baryum ist ungenau, da dieses, namentlich in verdünnten Säuren, viel leichter löslich ist als das schwefelsaure Baryum und noch leichter als dieses fremde Salze mit niederreisst.

Selen und Schwefel.

Literatur: Berzelius, Lehrb., 5. Aufl., 2, 214. — Wohlwill, Ann. Chem. Pharm. 114, 169. — H. Rose, Pogg. Ann. 107, 186; 113, 472. — Rathke, Ann. Chem. Pharm. 152, 188. — Ditte, Compt. rend. 73, 625 und 660; J. pr. Chem. 4, 289. — v. Gerichten, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 26.

Selen und Schwefel lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, aber es entsteht so keine chemische Verbindung. Die Farbe von schwefelhaltigem Selen (100 Thle. Selen und 1 Thl. Schwefel) ist röther und die Mischung leichtflüssiger und durchsichtiger als reines Selen. Schwefel wird umgekehrt auch durch wenig Selen viel dunkler (schmutzig pomeranzengelb) gefärbt. Eine Schmelze von 1 Atom Selen und 2 Atom Schwefel ist in Schwefelkohlenstoff (die letzten Antheile schwieriger) völlig löslich. Löst man Schwefel und Selen zusammen in Schwefelkohlenstoff, so krystallisiren isomorphe Gemische, welche, wenn sie auf 1 Atom Selen nicht mehr als 4 Atom Schwefel enthalten, die Form der Selenkrystalle bei höherem Gehalt an Schwefel dessen Form haben (Bettendorf und vom Rath).

Leitet man in eine Lösung von seleniger Säure Schwefelwasserstoff, so entsteht ein citronengelber, bald pomeranzengelber Niederschlag, welcher beim Trocknen roth wird und Schwefel und Selen in dem Verhältnisse $Se : S_2$ enthält:

$$SeO_2 + 2SH_2 = SeS_2 + 2H_2O.$$

Rose betrachtet denselben als ein Gemenge von Schwefel und Selen, da er in Ammoniak unlöslich ist, während Schwefeltellur sich darin löst. Rathke hat aber gezeigt, dass er aus Schwefel und einer Selenschwefelverbindung besteht. Als er den in der Kälte erhaltenen Niederschlag in Schwefelkohlenstoff löste, erhielt er beim Verdunsten kleine, aber messbare Krystalle, rhombische Prismen von der Farbe des chromsauren Kaliums, welche in Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich waren und 63·86 Proc. Selen und 35·0 Proc. Schwefel enthielten, während der Verbindung SeS_2 55·42 Proc. Selen und 44·58 Proc. Schwefel entsprechen würden. Die Krystalle enthielten also eine Selenschwefelverbindung von geringerem Schwefelgehalt. A. Ditte ist es dann gelungen, eine solche Verbindung im reinem Zustande zu erhalten. Nämlich das

Einfach-Schwefelselen.

Formel: SeS–. — Moleculargewicht = 111 (nach Stas 110·98). — In 100: Se = 71·17, S = 28·83.

Zur Darstellung dieser Verbindung sättigt man eine sehr verdünnte Lösung von seleniger Säure, welche auf eine Temperatur von 0 bis 5⁰ erhalten wird, mit Schwefelwasserstoff, der erst eine mit Eis gefüllte Flasche passirte. Es scheidet sich dann ein Niederschlag als feines citronengelbes Pulver aus, der sich leicht absetzt. Derselbe, gut gewaschen und im Vacuum getrocknet, wird mit wenig Schwefelkohlenstoff angefeuchtet und sich selbst überlassen. Es beginnt dann bald eine Krystallisation der Masse von der Oberfläche aus und in einigen Tagen ist der ganze Niederschlag in Krystalle verwandelt, während der Schwefelkohlenstoff mit Schwefel gesättigt ist. Derselbe wird nun durch anderen ersetzt, dieser nach einigen Augenblicken abgegossen und das Product zuerst mit reinem Benzol, dann mit Alkohol gewaschen. So erhalten, stellt die Verbindung glänzende, durchsichtige, orangegelbe kleine Blättchen dar, deren specif. Gewicht bei 0^0 3·056, bei 52^0 3·035 ist. Der Ausdehnungscoefficient innerhalb dieser Grenzen ergab sich zu 0·00014176, die specifische Wärme zu 0·1274. Beim Erhitzen schmilzt das Schwefelselen und gibt erst Schwefeldämpfe, dann Dämpfe von Schwefel und Selen. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Schwefelkohlenstoff, aus dem es durch Krystallisation nicht wieder zu erhalten ist. In Berührung mit absolutem Alkohol schwärzt es sich, indem es dadurch allmälig in seine Bestandtheile zerfällt. — Danach wirkt also Schwefelwasserstoff auf selenige Säure nach der Gleichung:

$$SeO_2 + 2SH_2 = SeS + S + 2H_2O.$$

Leitet man umgekehrt Selenwasserstoff in eine Lösung von schwefliger Säure, so entsteht nach Rathke ein reichlicher gelbrother Niederschlag, der (nach dem Trocknen bei 100^0, um freies Selen unlöslich zu machen) in Schwefelkohlenstoff nur zum Theil löslich ist. Bei fractionirter Krystallisation dieser Lösung schieden sich nach einander verschiedene Krystallisationen von wechselnder Zusammensetzung aus, so zwar dass diese zwischen den Formeln Se_2S und SeS_2 schwankte und einmal der ersteren Formel sehr nahe kam. Rathke hält die Krystalle für isomorphe Mischungen beider Substanzen. Die Bildung des Sulfids Se_2S würde nach der Gleichung erfolgen:

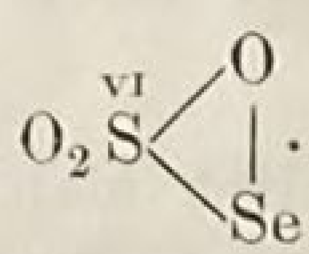
$$SO_2 + 2SeH_2 = SSe_2 + 2H_2O.$$

Selenschwefeltrioxyd.

Literatur: Magnus, Pogg. Ann. **10**, 491. — Fischer, Pogg. Ann. **16**, 121. — Weber, Pogg. Ann. **156**, 531.

Formel: $SeSO_3$. — Moleculargewicht = 159 (nach Stas = 158·86). — In 100: Se = 49·69, S = 20·13, O = 30·18.

Wie wir schon früher sahen, löst sich Selen in concentrirter oder besser in rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe auf. Weber hat gezeigt, dass sich dabei eine eigenthümliche Verbindung das Selenschwefeltrioxyd bildet. Zur Darstellung verfährt man ähnlich, wie dies bei dem Schwefelsesquioxyd angegeben. Das Selen erweicht unter Schwefelsäureanhydrid, indem es in eine tief dunkelgrüne, theerartige dickflüssige Masse übergeht, welche allmälig erstarrt. Man giesst dann das überschüssige Anhydrid ab, entfernt den letzten Rest desselben durch vorsichtiges Erwärmen und schabt die Verbindung mit einem scharfkantigen Glasstab heraus. Im compacten Zustand besitzt der Körper eine schmutzig grüne Farbe, das Pulver desselben, wie es beim Zerdrücken der Krusten mittelst eines Glasstabes entsteht, ist gelb. Er ist bedeutend haltbarer als das Schwefelsesquioxyd und wird selbst durch gelindes Erwärmen nicht zersetzt. Er schmilzt nicht und zerfällt in höherer Temperatur in Schwefeldioxyd, Selendioxyd und Selen. Beim Eintragen in Wasser findet eine heftige Reaction statt, wobei Selen als cohärente Masse abgesondert wird und Schwefelsäure, schweflige Säure und selenige Säure sich bilden. Die Verbindung ist in hydrathaltigem Anhydrid mit intensiv grüner Farbe löslich. Auch von Schwefelsäurehydrat wird sie nicht zersetzt; setzt man zu einer solchen Lösung wenig Wasser, so wird sie erst braun, bevor sie sich ganz zersetzt. In einer Schwefelsäure von der Dichte 1·806 ist die Selenverbindung mit solch brauner Farbe löslich.

Die Constitution der Verbindung ist wahrscheinlich  .

Schwefelselenoxytetrachlorid.

Literatur: H. Rose, Pogg. Ann. **44**, 315. — Berzelius, Lehrb., 5. Aufl. **2**, 219. — F. Clausnizer, Ueber einige Schwefeloxychloride. Inaug.-Dissert. Tübingen 1878; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 2007.

Formel: $SSeO_3Cl_4$. — Moleculargewicht = 301 (nach Stas 300·332). — In 100: S = 10·63, Cl = 47·17, Se = 26·24, O = 15·96.

Diese Verbindung, welche ganz dem früher beschriebenen Schwefeloxytetrachlorid entspricht, hat wahrscheinlich schon Rose unter Händen

gehabt, als solche erkannt und in reinem Zustande dargestellt wurde sie aber erst in allerneuster Zeit von Fr. Clausnizer. Rose hatte durch Behandlung von Selentetrachlorid mit Schwefelsäureanhydrid einen Körper erhalten, welchem er die Zusammensetzung $2(SCl_6, 5SO_3)5(SeCl_4, SeO_2)$ zuschrieb, von dem aber schon Berzelius vermuthete, er sei „schwefelsaures Selenchlorid“: $SO_3, SeCl_4$, verunreinigt durch anhängende Schwefelsäure. Clausnizer zeigte, dass sich die Verbindung auf mannigfache Weise aus Selenchloriden und Schwefelsäurederivaten erhalten lässt. Am besten erhält man sie durch Einwirkung von Selentetrachlorid auf Chlorsulfonsäure, ganz ebenso wie Schwefeloxytetrachlorid durch Einwirkung von Schwefeltetrachlorid auf Chlorsulfonsäure entsteht:

$$SeCl_4 + SO_2{}^{OH}_{Cl} = SO_2{}^{OSeCl_3}_{Cl} + HCl.$$

Man erwärmt ein Gemisch von 1 Mol. Selentetrachlorid und 2 Mol. Chlorsulfonsäure so lange, bis vollständige Lösung eingetreten ist, wobei Salzsäure und etwas Chlor und Schwefeldioxyd entweichen. Beim Erkalten erstarrt die in der Wärme gelbe bis rothbraune Lösung zu einem aus feinen weissen, meist radialfaserig gruppirten Nädelchen bestehenden Krystallkuchen, der noch mit Chlorsulfonsäure durchtränkt ist. Um die Verbindung von letzterer zu befreien, breitet man sie auf weisse, sehr poröse Thonplatten aus und bringt diese unter eine Glocke über concentrirte Schwefelsäure.

Das Schwefelselenoxytetrachlorid ist in seinem Aeussern ähnlich der analogen Schwefelverbindung, zeigt aber doch wesentliche Unterschiede von dieser in seinem Verhalten; es zerfliesst zwar ebenso rasch an feuchter Luft wie jene, zersetzt sich aber bei Luftabschluss nicht von selbst bei längerer Aufbewahrung und erleidet keine Zersetzung beim Erwärmen. Der Schmelzpunkt liegt bei 165°, der Siedepunkt bei 183°. Concentrirte Schwefelsäure wirkt kaum auf die Verbindung zersetzend ein. Mit Wasser zersetzt sie sich momentan zu Salzsäure, seleniger Säure und Schwefelsäure:

$$SSeO_3Cl_4 + 4H_2O = H_2SeO_3 + H_2SO_4 + 4HCl.$$

Ist die Verbindung mit Schwefelsäureanhydrid, Sulfurylhydroxylchlorid, Pyroschwefelsäure oder concentrirter Schwefelsäure verunreinigt, so findet bei dieser Zersetzung auch Selenabscheidung statt.

Eine nach Dumas ausgeführte Dampfdichtebestimmung lieferte bei 209° die Zahl 3·362 anstatt der berechneten 10·426. Es findet somit Dissociation statt, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2SSeO_3Cl_4 = 2SO_3 + Se_2Cl_2 + 3Cl_2.$$

Das Schwefelselenoxytetrachlorid bildet sich noch auf mannigfach andere Weisen. So beim Erwärmen von Schwefelsäure, von Pyroschwefelsäure oder von Pyroschwefelsäurechlorid mit Selentetrachlorid:

$$2H_2SO_4 + 3SeCl_4 = SeO_2 + 2SSeO_3Cl_4 + 4HCl$$
$$H_2S_2O_7 + SeCl_4 = SSeO_3Cl_4 + H_2SO_4$$
$$S_2O_5Cl_2 + SeCl_4 = SSeO_3Cl_4 + SO_2 + Cl_2.$$

Ebenso entsteht es, wenn man Sulfurylchlorid und Selenylchlorid im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 170 bis 180^0 erhitzt:

$$SO_2Cl_2 + SeOCl_2 = Cl.SO_2.O.SeCl_3.$$

Auch Chlorsulfonsäure und Selenylchlorid, welche schon in der Kälte heftig auf einander einwirken, geben nach Erwärmung bis zur vollständigen Lösung des durch die Einwirkung in der Kälte entstandenen Selentetrachlorids beim Erkalten der Lösung das krystallinische Schwefelselenoxytetrachlorid. Der Process verläuft in den Phasen:

$$2SO_2Cl(OH) + SeOCl_2 = SeCl_4 + H_2S_2O_7$$
$$H_2S_2O_7 + SeCl_4 = SSeO_3Cl_4 + H_2SO_4.$$

Sogar Chlorsulfonsäure und Selendioxyd setzen sich beim Erwärmen um in Schwefelselenoxytetrachlorid und Schwefelsäure nach den Gleichungen:

$$2SO_2Cl(OH) + SeO_2 = H_2S_2O_7 + SeOCl_2$$
$$2SO_2Cl(OH) + SeOCl_2 = H_2S_2O_7 + SeCl_4 = SSeO_3Cl_4 + H_2SO_4.$$

Diese Umsetzungen bestätigen zugleich den schon S. 511 u. 512 angegebenen Satz, dass die Affinität des Chlors zum Selen grösser, die des Sauerstoffs zum Selen kleiner ist, als die Affinitäten dieser Körper zu Schwefel.

Die Constitution des Schwefelselenoxytetrachlorids geht aus seiner Darstellung hervor. Es ist eine Chlorsulfonsäure $SO_2{OH \atop Cl}$, in welcher der Hydroxylwasserstoff durch den einwerthigen Rest $SeCl_3$ ersetzt ist, also $SO_2{O.SeCl_3 \atop Cl}$.

Selenthionsäuren.

Literatur: Schaffgotsch, Pogg. Ann. **90**, 66, — Uelsmann, Ann. Chem. Pharm. **116**, 122. — Cloëz, Bull. soc. chim. 1861, 112. — Rathke, J. pr. Chem. **95**, 1.

Bei der grossen chemischen Aehnlichkeit zwischen Selen und Schwefel ist es sehr begreiflich, dass man versucht hat, auch die, den anderen Säuren des Schwefels entsprechende Säuren des Selens, oder Salze derselben, darzustellen, z. B. Unterselenigsäure-Salze, Triselenosäure-Salze (entsprechend den Trithionsäure-Salzen) u. s. w. Es ist dies indess nicht gelungen, wohl aber gelang es Rathke, Salze von Säuren zu erhalten, in denen gleichzeitig Schwefel und Selen vorhanden ist und welche den Salzen der unterschwefligen Säure (dithionigen Säure) und der Trithionsäure entsprechen, so z. B. ein Kalisalz von der Formel: K_2SSeO_3 und ein anderes von der Formel: $K_2S_2SeO_6$. Er nennt das erstere selendithionigsaures Kalium (selenunterschwefligsaures Kalium); das zweite selentrithionsaures Kalium; in jenem ist 1 Atom des Schwefels des unter-

schwefligsauren Kaliums durch 1 Atom Selen vertreten; in diesem 1 Atom Schwefel des trithionsauren Kaliums durch 1 Atom Selen. Die Verbindungen haben daher die Constitution:

Selendithionigsaures Kalium $SO_2 \begin{matrix} SeK \\ OK \end{matrix}$

Selentrithionsaures Kalium $\begin{matrix} SO_2 < OK \\ \quad > Se \\ SO_2 < OK \end{matrix}$

Selenoschwefelsäure.

Selendithionigsäure, Selenunterschwefelsäure.

Formel: $SSeO_3H_2$. — Moleculargewicht: 161 (nach Stas 160·86).

Eine Lösung von schwefligsaurem Kalium (auch Natrium) löst bekanntlich Schwefel auf, beim Kochen und Digeriren damit, indem Unterschwefligsäure-Salz entsteht oder Trithionsäure-Salz. Dieselbe Lösung löst auch Selen, wie schon oben bei der Gewinnung des Selens gesagt wurde [1]) (Seite 772), indem Selenthionsäure-Salz gebildet wird. Wenn man, nach Rathke, eine möglichst neutrale Lösung von schwefligsaurem Kalium mit Selen digerirt, so scheidet sich beim Erkalten Selen aus. Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit lässt sich durch Verdunsten in der Kälte concentriren, ohne Zersetzung zu erleiden. Es krystallisirt dann zuerst ein schwerlösliches Salz in kleinen glänzenden Prismen aus, welches selentrithionsaures Kalium ist, untermischt mit etwas schwefelsaurem Kalium, später krystallisirt in glänzenden, sechsseitigen Tafeln, das leichter lösliche selenunterschwefligsaure Kalium [2]). Das überschüssige schwefligsaure Kalium bleibt in der Mutterlauge.

Das selenunterschwefligsaure Kalium (selendithionigsaures Kalium), von der hartnäckig anhängenden Mutterlauge, durch Zerdrücken und Pressen möglichst befreit, ist zerfliesslich in feuchter Luft und verwittert über Schwefelsäure, enthält also Krystallwasser. Beim Erhitzen bräunt es sich, indem Mehrfach-Selenkalium entsteht. Kaltes Wasser scheidet aus dem trockenen Salze, auch aus der concentrirten Lösung, Selen aus, es findet theilweise Zersetzung statt, wobei selentrithionsaures Kalium gebildet wird. Auf Zusatz von Säuren lässt die Lösung des Salzes sofort Selen fallen und es wird schweflige Säure frei. Chlorbaryum gibt in der Lösung einen Niederschlag von schwefligsaurem Baryum und Selen; das Baryumsalz der selenunterschwefligen Säure erleidet nämlich dieselbe

[1]) 365 Thle. schwefligsaures Kalium lösen 102 Thle., 360 Thle. schwefligsaures Magnesium 116 Thle. Selen. Rathke und Zschiesche, J. pr. Chem. 92, 141. — [2]) Das Salz wurde zuerst von Cloëz bemerkt, aber von Rathke erst genauer untersucht. Vergl. die Reclamtion von Cloëz, Bull. soc. chim. (2) 4, 419.

Zersetzung, welche das unterschwefligsaure Calcium oberhalb 60° C. erleidet (Seite 743). Chlorcalcium wirkt wie Chlorbarium. Mit ammoniakalischer Silbersalzlösung erhitzt, gibt die Lösung einen Niederschlag von Selensilber unter Bildung einer entsprechenden Menge von Schwefelsäure:

$$K_2SSeO_3 + Ag_2O = K_2SO_4 + Ag_2Se.$$

Beim Kochen mit Quecksilbercyanid entstehen Selenquecksilber und Schwefelsäure:

$$K_2SSeO_3 + HgCy_2 + H_2O = HgSe + K_2SO_4 + 2HCy.$$

Selentrithionsäure.

Formel: $S_2SeO_6H_2$. — Moleculargewicht = 241 (nach Stas = 240·72).

Das selentrithionsaure Kalium, wie oben angegeben zu erhalten, tritt besonders reichlich auf, wenn sich in der Lösung eine nicht unbedeutende Menge von saurem schwefligsaurem Kalium befindet. Die glänzenden Prismen sind bisweilen etwas grünlichgelb. Es ist luftbeständig, wasserfrei, in Wasser löslich, ohne Zersetzung zu erleiden. Die Lösung wird auf Zusatz von Säuren nicht sogleich gefällt; beim Kochen fällt Selen nieder und es entweicht Schwefeldioxyd. Mit Chlorbaryum gibt sie keinen Niederschlag. Durch ammoniakalische Silbersalzlösung wird das Salz zersetzt, wie das trithionsaure Kalium, nur dass Selen anstatt Schwefel an das Silber tritt:

$$K_2S_2SeO_6 + Ag_2O + H_2O = K_2SO_4 + H_2SO_4 + Ag_2Se.$$

Das Salz wird auch erhalten, wenn man zu einer concentrirten Lösung von selenunterschwefligsaurem Kalium eine Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium gibt; es krystallisirt beim Verdunsten der Lösung; die Mutterlauge enthält unterschwefligsaures Kalium. Es tritt ferner auf, wenn man zu einer concentrirten Lösung von selenunterschwefligsaurem Kalium, der man neutrales schwefligsaures Kalium zugemischt hat, eine concentrirte Lösung von seleniger Säure gibt; es scheidet sich in feinen Nadeln aus:

$$3K_2SO_3 + K_2SSeO_3 + 3H_2SeO_3 = 2K_2S_2SeO_6 + 2K_2SeO_3 + 3H_2O.$$

Der Zusatz von schwefligsaurem Kalium verhindert die Abscheidung von Selen, welche sonst stattfindet. Ueber die freie Säure ist nichts Sicheres bekannt.

Tellur.

Literatur: Müller v. Reichenstein, Abhandl. einer Privatgesellschaft in Böhmen, Jahrg. 1; ferner Physikal. Arbeiten der einträcht. Freunde in Wien, Stück 1 und 2. — Klaproth, dessen Beiträge zur chem. Kenntniss d. Mineralkörper, 3, 1; auch Crell, chem. Ann. (1798) 1, 91; Gilbert, Ann. 12, 246. — Davy, Gilb. Ann. 37, 48. — Berzelius, Schweigger Ann. 6, 311 und 34, 78; Pogg. Ann. 8, 411; 28, 392; 32, 1 und 577.

Zeichen: Te. — Atomgewicht = 128. — Moleculargewicht (Te_2) = 256. — Specifisches Gewicht des Dampfes = 8·87 (Luft = 1). — Volumgewicht = 128 (H = 1).

Im Jahre 1782 glaubte Müller von Reichenstein in einigen siebenbürgischen Golderzen ein eigenthümliches Metall zu erkennen. Seinen eigenen Untersuchungen misstrauend, schickte derselbe von diesen Erzen an Torbern Bergmann, welcher aber nichts weiter zu sagen wagte, als dass der darin enthaltene Metallkörper von anderer Natur sei, als das Spiessglanzmetall. Klaproth war es, welcher im Jahre 1798, durch Müller von Reichenstein mit dem erforderlichen Material versehen, die Entdeckung bestätigte und das Metall Tellur nannte.

Das Tellur gehört zu den sehr seltenen Metallen; es findet sich, jedoch äusserst selten, gediegen, Eisen und Gold enthaltend, auf der Grube Mariahilf bei Zalathna in Siebenbürgen, und in Verbindung mit Gold, Silber, Blei, Antimon und mit mehreren anderen Körpern, im Schrifterz (Weisstellur, Sylvanit $[Ag_2 Au] Te_3$) und Blättererz ($[Au Pb]_2 [Te S Sb]_3$), welche ebenfalls zu den oben erwähnten siebenbürgischen Golderzen gehören. Auch hat man tellurhaltige Erze in reichlicherer Menge bei Schemnitz in Ungarn und auf der Silbergrube Savodinskoi am Altai gefunden. Das am erstgenannten Orte vorkommende Erz ist der Tetradymit ($2 Bi_2 T_3 + Bi_2 S_3$), ein isomorphes Gemisch von Wismuth, Tellur und Schwefel, das am letzten Orte gefundene tellurhaltige Erz ist das Tellursilber: $Ag_2 Te$, welches ungefähr 37 Proc. Tellur enthält (G. Rose[1]). — Ausserdem ist auf der Grube Savodinskoi auch Tellurblei angetroffen worden. In neuerer Zeit hat man auch in den Vereinigten Staaten, besonders in Californien und Virginien Tellurerz gefunden, ebenso in Brasilien, Mexiko[2]) und Bolivia. Es finden sich dort gediegenes Tellur und haupt-

[1]) Pogg. Ann. 18, 64. — [2]) Rammelsberg, Zeitschr. der deutsch. geologischen Gesellsch. 21, 81; vergl. Jahrb. Min. 1874, 30.

sächlich Tellurwismuth (neben Schwefel-Tellurwismuth $Bi_2S_3 + 2Bi_2Te_3$), Gemenge von Hessit Ag_2Te, Petzit $Au_2Te + 3Ag_2Te$, Altaït $PbTe$, Melonit Ni_2Te_3, Calaverit $AuTe_2$, Montanit $Bi_2O_3, TeO_3 + H_2O$ oder $Bi_2O_3, TeO_3 + 2H_2O$[1]) und Selen-Tellurwismuth neben Schwefel-Selen-Tellurwismuth.

Das Tellur gehört zu denjenigen Elementen, bei denen man zweifelhaft war, ob sie in die Classe der Metalle oder in die Classe der Nichtmetalle gestellt werden müssen. Während dasselbe mit den physikalischen Eigenschaften begabt ist, welche die Metalle im Allgemeinen auszeichnen und viel Aehnlichkeit mit Antimon hat, schliesst sich dasselbe durch seine chemischen Eigenschaften und durch Isomorphie an den Schwefel und das Selen an, und muss deshalb zu der Classe der schwefelähnlichen Elemente gerechnet werden. Was über das Tellur und die Verbindungen desselben bekannt ist, verdanken wir, mit wenigen Ausnahmen, den Untersuchungen von Berzelius, der durch Wehrle in Schemnitz in den Stand gesetzt wurde, mit grösseren Mengen dieses seltenen Körpers zu arbeiten. Die organischen Verbindungen, in welche das Tellur eingehen kann, sind von Wöhler und dessen Schülern, sowie von A. Cahours[2]) und F. Becker[3]) untersucht worden.

Wir besprechen zunächst die Verarbeitung der tellurhaltigen Erze.

Zur Darstellung des Tellurs aus dem Tellurwismuth wird dies Erz fein gerieben, durch Waschen von der Gangart befreit, mit dem dreifachen Gewichte verkohlten Weinsteins innig vermischt und in einem verklebten Tiegel eine Stunde lang einer mässigen Rothglühhitze ausgesetzt. Dadurch wird alles Tellur in Tellurkalium verwandelt und das Wismuth abgeschieden. Die erkaltete und zerriebene Masse wird auf ein trockenes Filter gebracht und auf diesem mit luftfreiem, nämlich mit ausgekochtem und in einem gut verschlossenen Gefässe erkaltetem Wasser ausgewaschen, wobei man Sorge tragen muss, dass das Filter immer mit der Flüssigkeit angefüllt bleibt, was leicht durch die bekannte Waschflasche von Berzelius zu erreichen ist. Die ablaufende, weinroth gefärbte Flüssigkeit enthält Tellurkalium und Schwefelkalium, auch Selenkalium, wenn in dem Tellurwismuth Selen enthalten war. Wismuth, mit der Kohle aus dem Weinstein gemengt, bleibt auf dem Filter zurück. Aus der Auflösung des Tellurkaliums schlägt sich beim Stehen derselben an der Luft, in Folge der Oxydation des Kaliums, das Tellur nach ungefähr 12 bis 24 Stunden nieder, ohne dass gleichzeitig eine Oxydation des Tellurs stattfindet, wie es mit dem Schwefel in einer Auflösung von Schwefelkalium der Fall ist. Die Ausscheidung des Tellurs kann dadurch sehr beschleunigt werden, dass man mittelst eines Blasebalges (des Blasetisches) Luft durch die Auflösung des Tellurkaliums leitet. Das ausgeschiedene Tellur ist ein schweres graues Metallpulver; es ist frei von Schwefel, enthält aber Selen, wenn selenhaltiges Tellurwismuth verarbeitet wurde, und es finden sich nicht

[1]) J. Burkart, Jahrb. Min. 1873, 476; vgl. B. Silliman u. H. P. Marvine, Sill. Ann. J. (3) **8**, 25; Mathewson, Berg- und hüttenm. Zeitschr. **24**, 374; Jahrb. Min. 1866, 93; F. A. Genth, J. pr. Chem. (2) **10**, 355; Jahrb. Min. 1875, 188 u. 314 und Sill. Ann. J. (2) **45**, 306. — [2]) Compt. rend. **60**, 620. — [3]) Ann. Chem. **180**, 262.

selten geringe Mengen von Calcium, Mangan, Eisen und Gold dabei (Reinigung siehe weiter unten).

Um aus dem Tellursilber das Tellur abzuscheiden, kann man dasselbe unter Chlorgas erhitzen, das entstandene Chlortellur, welches flüchtig ist, in salzsäurehaltigem Wasser auflösen und diese Auflösung mit schwefligsaurem Alkali versetzen, welches das Tellur fällt (Berzelius). — Oder man kann das Tellursilber in Salpetersäure auflösen, das Silber durch Salzsäure aus der Auflösung fällen, die Flüssigkeit, zur Entfernung der Salpetersäure, zur Trockene eindampfen, den Rückstand mit Salzsäure und Wasser aufnehmen und die entstandene Auflösung mit schwefligsaurem Alkali fällen. — Auf diese letztere Weise lässt sich auch das Tellur aus dem Tellurblei erhalten, indem man das Blei, aus der Auflösung in Salpetersäure, durch Schwefelsäure fortschafft (Mitscherlich).

Bei der Fällung des Tellurs aus seinen Auflösungen, in denen es als tellurige Säure oder als das correspondirende Chlortellur enthalten ist, durch schweflige Säure, sind einige Vorsichtsmaassregeln zu beobachten. Die zu fällende Lösung darf nämlich keine Salpetersäure enthalten, sie muss ferner stark sauer sein, so dass auf Zusatz des schwefligsauren Alkalis kein weisser Niederschlag entsteht, und sie muss concentrirt sein. Zur vollständigen Abscheidung des Tellurs ist es auch nothwendig, die Flüssigkeit so lange zu erhitzen, bis der Geruch nach schwefliger Säure nicht mehr wahrgenommen wird. So abgeschieden ist das Tellur ein schwarzgraues flockiges voluminöses Pulver, welches beim Trocknen sehr zusammenschrumpft und sich dabei, in Folge der feinen Vertheilung, ein wenig oxydirt, so dass es beim Erhitzen anfangs nur zusammenbackt und erst dann vollkommen zu Metallkörnern sich vereinigt, wenn bei genügend hoher Temperatur auch die tellurige Säure flüssig wird.

Zur Gewinnung des Tellurs im Grossen aus den siebenbürgischen Golderzen gibt A. Löwe[1]) die folgende Anleitung. Die in feinen Schlich verwandelten Erze werden mit verdünnter Salzsäure behandelt, um die Kohlensäure-Salze auszuziehen. Der so vorbereitete Schlich wird nach und nach in das dreifache Gewicht concentrirter Schwefelsäure eingetragen, welche sich in einem gusseisernen Kessel befindet. Es erfolgt sogleich Einwirkung; man erhitzt später zum Kochen, bis nicht mehr schweflige Säure entweicht. Die zersetzte Masse wird in einen bleiernen Kasten gegeben, worin sich salzsäurehaltiges Wasser befindet, um das Silber zu fällen und die tellurige Säure zu lösen. Aus der abgezogenen Lösung wird das Tellur durch metallisches Zink gefällt, mit heissem Wasser ausgewaschen, zur Entfernung des Zinks mit verdünnter Salzsäure digerirt, nochmals gewaschen und schliesslich getrocknet. Es enthält, so dargestellt, Antimon, Arsen, etwas Kupfer und ziemlich viel Blei. Durch Anwendung schwefliger Säure als Fällungsmittel würden sich diese Verunreinigungen zum grossen Theil vermeiden lassen.

Man kann auch die Erze mit Königswasser behandeln, mit der Vorsicht, dass man die Salpetersäure nur nach und nach in solcher Menge zusetzt, dass sie vollständig zersetzt wird. Nachdem die Masse völlig weiss geworden und die Salpetersäure verjagt worden ist, setzt man derselben, um sicher alles Blei zu fällen und alles tellurigsaure Blei zu

[1]) J. pr. Chem. 60, 163; auch Ann. Chem. Pharm. 88, 231.

zerlegen, etwas Schwefelsäure, um die Abscheidung der tellurigen Säure zu verhüten, etwas Weinsäure, hierauf das doppelte Volumen Wasser hinzu. Nach völligem Erkalten filtrirt man; aus dem Filtrate fällt man durch Eisenvitriol das Gold, aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem sie durch Eindampfen concentrirt worden, durch schwefligsaures Alkali das Tellur. H. Schnitzler[1]) erhielt auf diese Weise aus 6 Pfund Tellurerz 128 g reines Gold, 240 g Tellur, 10 g tellurhaltiges Selen und 30 g Siber. Das Tellurerz wird von den österreichischen Bergämtern nach dem Goldgehalt verkauft; derselbe war in obigem Falle zu etwa 120 g angegeben. — Oder man mengt den, durch Salzsäure von der meisten Bergart befreiten Schlich mit dem doppelten Gewichte zweifach schwefelsauren Kaliums, trägt dies Gemenge in das vierfache bis sechsfache Gewicht, in einem hessischen Tiegel schmelzendes zweifach schwefelsaures Kalium ein, und erhält die Masse in Fluss, bis das Aufschäumen aufhört und die Masse ganz weiss geworden ist. Dann giesst man die geschmolzene Salzmasse von dem am Boden des Tiegels befindlichen Golde ab, löst den Rest aus dem Tiegel durch schwefelsäurehaltiges Wasser auf, bringt in diese Lösung die ausgegossene Salzmasse mit Zusatz von etwas Schwefelsäure, filtrirt die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Blei ab, fällt aus dem Filtrate durch Salzsäure das Silber und schliesslich aus der vom Chlorsilber abgegossenen, durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit durch schwefligsaures Alkali das Tellur.

Das auf die eine oder andere Weise aus den Erzen erhaltene Tellur ist nicht vollkommen rein, muss daher Reinigungsprocessen unterworfen werden. Zur Entfernung des Selens, welches sich, wenn es in den Erzen vorhanden war, immer mit dem Tellur ausscheidet, mag die Ausscheidung auf die eine oder andere Weise bewerkstelligt worden sein, muss man das selenhaltige Tellur in Salpetersäure oder Königswasser lösen, die Lösung, wenn sie nicht viel freie Salpetersäuse enthält, mit Salpetersäure versetzen, dann mit kohlensaurem Natrium neutralisiren und einen Ueberschuss davon hinzufügen, sie zur Trockene verdampfen und den Rückstand schmelzen, um Tellursäure- und Selensäure-Salz zu bilden. Die Schmelze wird dann in Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure angesäuert und salpetersaures Baryum zugegeben, wodurch selensaures Baryum gefällt wird. In der daraus abfiltrirten Flüssigkeit wird die Tellursäure durch Eindampfen mit Salzsäure in tellurige Säure verwandelt und hierauf das Tellur durch schweflige Säure gefällt (H. Rose). Nach den Erfahrungen Wöhler's lässt sich das Tellur durch die Destillation in Wasserstoffgas noch von den letzten, auf andere Weise nicht nachweisbaren Spuren von Selen befreien, indem nämlich letzteres hierbei als Selenwasserstoffgas, durch seinen charakteristischen Geruch leicht erkennbar, fortgeführt wird.

Von einem Rückhalte an fremden Metallen lässt sich das Tellur durch Destillation reinigen. Das Tellur ist aber so wenig flüchtig, dass man glaubte, die Destillation nicht auf gewöhnliche Weise aus einer Porzellanretorte bewerkstelligen zu können, sondern nur so, dass man das Tellur auf ein Porzellanschiffchen gab, dasselbe in eine Porzellanröhre einschob und diese zum starken Glühen erhitzte, während man einen Strom trocke-

[1]) Dingl. polyt. J. **211**, 484 und 492; vergl. H. Schwarz, Dingl. polyt. J. **186**, 29.

nen Wasserstoffgases durch dieselbe leitete. In dem Wasserstoffgase dampft das Tellur ab und condensirt sich in den kalten Theilen der Röhre theils zu grösseren zusammengeflossenen Klumpen, theils zu kleinen Tropfen oder zu glänzenden Krystallen. Nach Wöhler's und Opppenheim's [1]) Erfahrungen dagegen, lässt sich das Tellur auch in einer Porzellanretorte bei starkem Feuer sublimiren. Um es von dem schönsten Ansehen zu erhalten, wird es unter Wasserstoffgas umgeschmolzen und langsam erkalten gelassen.

Das Tellur ist silberweiss, sehr glänzend und krystallisirt sehr leicht. Die Krystallform ist das Rhomboëder, so dass es mit Arsen und Antimon isomorph ist. Die durch Schmelzen erhaltenen kleinen Krystalle zeigen nur das Hauptrhomboëder. Die aus Tellurkalium erhaltenen sind dünne nadelförmige Prismen, Combinationen des ersten sechsseitigen Prismas *p* mit einem Rhomboëder s, Fig. 255. Fig. 256 zeigt die gewöhnliche Form des gediegenen Tellurs. Es ist $a : c = 1 : 1{\cdot}3298 = 0{\cdot}7520 : 1$ (G. Rose).

Fig. 255.

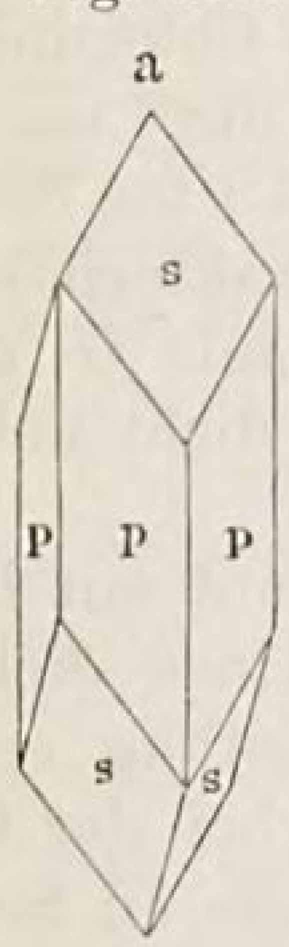
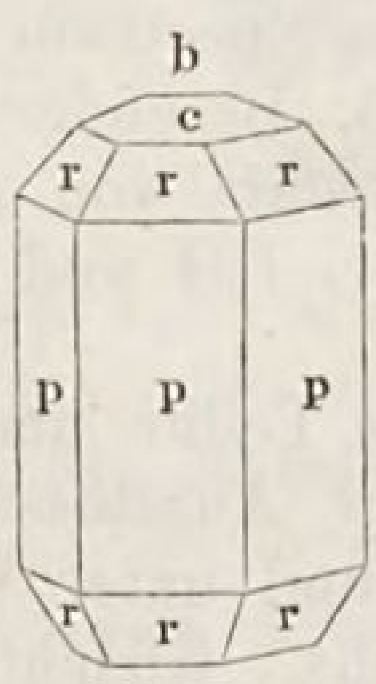


Fig. 256.



Das Tellur ist spröde, leicht zu pulverisiren, leitet die Wärme nicht gut, die Elektricität sehr wenig, wird, mit Wolle gerieben, etwas elektrisch. Nach A. Matthiesen [2]) ist das elektrische Leitungsvermögen bei 19·6° = 0·000777 (wenn das des Silbers bei 0° = 100), durch Beleuchtung wird es etwas vergrössert, wenn auch bei weitem weniger, als dies beim Selen der Fall ist. Tellur, welches längere Zeit dem Lichte nicht ausgesetzt war, zeigte sich am empfindlichsten (W. G. Adams [3]). Beim Erhitzen vergrössert sich der Widerstand anfangs um ein Geringes (bis 90° in einigen, bis 145° in anderen Fällen) und vermindert sich dann stetig bis zur höchsten Versuchstemperatur von 200°. Beim Abkühlen wächst der Widerstand stetig und zwar sehr bedeutend, so dass er bei der Zimmertemperatur fünf- bis sechsmal so gross ist als beim Beginn des Versuchs (F. Exner) [4]). Es ergab sich z. B. das Leitungsvermögen des Tellurs (in derselben Einheit wie vorin)

bei 200°		= 0·00351	bis 0·00310
bei 20°	nach dem Schmelzen	= 0·00286	bis 0·00298
	nach langsamster Abkühlung . .	= 0·000435	bis 0·000437.

Die specifische Wärme ist 0·04737 (Regnault) [5]); das specifische Gewicht 6·2578 (Berzelius), 6·18 (Löwe). Der lineare Ausdehnungscoefficient bei 40° ist = 0·00001675 (geschmolzen), der mittlere Zuwachs des Ausdehnungscoefficienten bei einer Temperaturerhöhung von 1° in Hundertmillionstel = 5·75, die Verlängerung der Längeneinheit von 0 bis 100° = 0·001732 [6]). Das Tellur schmilzt bei ungefähr 500° und lässt sich in hoher Temperatur, wie erwähnt, destilliren. Es bildet einen goldgelben

[1]) J. pr. Chem. **71**, 267. — [2]) Pogg. Ann. **103**, 428. — [3]) Pogg. Ann. **159**, 629. — [4]) Pogg. Ann. **158**, 625. — [5]) J. pr. Chem. **71**, 267. — [6]) H. Fizeau, Compt. rend. **68**, 1125.

Dampf, dessen Absorptionsspectrum nach Gernez[1]) sehr brilliant ist. Es besteht aus feinen Liniensystemen von Gelb bis Violett und ist gegen Roth hin ausgedehnter als das von Schwefel und Selen. Das Emissionsspectrum ist von Plücker und Hittorf, von Thalén, von Salet und von Ditte untersucht worden. Das Tellur besitzt, wie Plücker und Hittorf[2]) zeigten, ein Spectrum erster und zweiter Ordnung. Die hellen Streifen sind nach Salet[3]) in dem Spectrum zweiter Ordnung ungefähr ebenso weit von einander abstehend als beim Schwefel, während die des Selens etwa doppelt so weit von einander abstehen. Die Banden beginnen bei einer Wellenlänge von 6250[4]), von 5840 bis 5560 findet das Maximum der Helligkeit, von 5280 bis 5160 das Minimum statt, bei 4730 bis 4670 sind wieder sehr helle Streifen und die letzte Bande liegt bei 4150. Das Linienspectrum des Tellurs entspricht demjenigen eines Metalles und ist von Thalén genau gezeichnet. Es hat Linien Te_α bis Te_θ, wovon erstere eine Wellenlänge = 6437, letztere = 5217 hat. Feine kurze Linien gehen noch bis zu 4603. A. Ditte[5]) liess durch den Dampf von Tellurchlorür den elektrischen Funken hindurchschlagen und eliminirte die Chlorlinien. Bezüglich eines Steinheil'schen Mikrometers, bei welchem die Linie *A* bei 0·5, *D* bei 30, *H* bei 82 lag, begann das Spectrum bei 18 im Roth-Orange und zog sich ins Ultraviolette bis 146. Besonders charakteristisch waren zwei blaue Streifen bei 74 und 75 rechts von der Linie *G* und zwei violette Streifen oberhalb der Linie *H* bei 104 und 105, dicht neben *P* und *Q*.

An der Luft erhitzt, entzündet sich das Tellur und brennt mit lebhaft blauer, grün gesäumter Flamme, unter Ausstossung eines dicken weissen Rauchs von telluriger Säure (TeO_2) und unter Verbreitung eines eigenthümlichen, schwach säuerlichen Geruchs. Gleicht hierbei der Geruch dem des faulenden Rettigs, so rührt dies von einem Gehalte an Selen her, welches so häufig das Tellur begleitet, dass man diesen Geruch früher dem Tellur eigenthümlich hielt.

Die Dampfdichte des Tellurs fanden Deville und Troost[6]) bei 1390° zu 9·0, bei 1439° zu 9·08, was dem Moleculargewicht 259·8 entspricht. Das Molecül Tellur besteht also, wie bei Schwefel und Selen, aus 2 Atomen (Te_2).

Das Atomgewicht des Tellurs wurde von Berzelius zu 128·28, von v. Hauer[7]) durch Analyse des Kaliumtellurbromids zu 128 gefunden. Aus theoretischen Gründen (Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von ihrem Atomgewicht) ist es wahrscheinlich, dass es etwas kleiner und zwar kleiner als das des Jods (126·53) ist.

Wie schon gesagt, steht das Tellur in seinen chemischen Eigenschaften dem Schwefel und Selen sehr nahe. Gleich diesen beiden Elementen löst es sich in einer höchst concentrirten kochenden Auflösung von Kaliumhydrat auf und die rothe, siedend heisse Flüssigkeit enthält Tellurkalium und tellurigsaures Kalium. Aber beim Erkalten oder beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die rothe Farbe und es scheidet sich das Tellur vollständig ab, indem in der Kälte das Kalium des Tellurkaliums die tellurige

[1]) Compt. rend. **74**, 1190. — [2]) Lond. Roy. Soc. Proc. **13**, 153; Jahresbericht f. Chem. 1864, 110. — [3]) Ann. chim. phys. (4) **28**, 51; Bull. soc. chim. (2) **16**, 195. — [4]) Vergl. S. 281, Anmerkung 4. — [5]) Compt. rend. **73**, 622. — [6]) Compt. rend. **56**, 891; vergl. daselbst **54**, 682. — [7]) J. pr. Chem. **73**, 98; Chem. Centralbl. 1859, 904.

Säure desoxydirt. Ganz dasselbe erfolgt, wenn man Tellur mit kohlensaurem Kalium schmilzt, es entweicht nämlich Kohlensäure, es bilden sich Tellurkalium und tellurigsaures Kalium und beim Uebergiessen der Masse mit Wasser scheidet sich Tellur aus, während Kaliumhydrat in die Lösung kommt. Um daher Tellurkalium in Auflösung zu erhalten, muss bei der Schmelzung mit Kaliumhydrat oder kohlensaurem Kalium Kohle zugesetzt werden, welche die tellurige Säure reducirt.

Nach Berzelius enthält eine solche Lösung Kaliumditelluret ($K\,Te_2$). Ein Natriumtelluret bildet sich auf ähnliche Weise durch Erhitzen von tellurigsaurem Natrium in einem Strome trocknen Wasserstoffgases und zwar leichter aus dem amorphen als aus dem krystallisirten Salz (Oppenheim). Auch durch directes Zusammenschmelzen von Alkalimetall und Tellur lassen sich diese Verbindungen erhalten. Bei Anwendung von Kalium tritt nach Davy Feuererscheinung ein. Salzsäure entwickelt aus den Tellureten Tellurwasserstoff. Telluraluminium ist von Wöhler durch Zusammenschmelzen von Aluminium und Tellur als eine schwarze metallglänzende gesinterte spröde Masse erhalten worden, die, in Wasser geworfen, mit Heftigkeit Tellurwasserstoff entwickelt. Erhitzt man die beiden Elemente in Pulverform, so erfolgt die Vereinigung unter heftiger Reaction und Feuererscheinung, so dass die Masse aus dem Gefässe geschleudert wird.

Tellureisen kann durch Erhitzen von tellurigsaurem Eisenoxyd unter Wasserstoffgas oder wie Tellurzink und Tellurzinn durch Zusammenschmelzen des Metalls mit Tellur erhalten werden. — Tellurcadmium entsteht durch Reduction von tellurigsaurem Cadmium mittelst Wasserstoffgas bei mässiger Hitze (Oppenheim).

Salzsäure wirkt nicht auf das Tellur. Concentrirte erwärmte Schwefelsäure löst es in geringer Menge mit rother Farbe auf; beim Verdünnen der Lösung scheidet es sich unverändert aus. Bei starkem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird es unter Freiwerden von schwefliger Säure zu telluriger Säure gelöst [1]). Concentrirte Salpetersäure oxydirt es leicht zu derselben Säure. Bei der Behandlung mit Königswasser entsteht zugleich eine geringe Menge von Tellursäure. Mit Salpeter geschmolzen gibt es Tellursäure-Salz.

Man erkennt das Tellur, die Tellurerze und viele seiner Verbindungen daran, dass dieselben vor dem Löthrohre, auf der Kohle behandelt, einen weissen Beschlag geben, welcher beim Daraufblasen mit der Reductionsflamme diese grün färbt, indem er verschwindet (Unterschied von Antimon, welches die Flamme entweder gar nicht oder bläulich färbt). Erhitzt man Tellur oder ein Tellurerz in einer an beiden Seiten offenen Glasröhre, so sublimirt sich in dem oberen Theile der Röhre Tellurdioxyd, welches beim Erhitzen zu Tropfen schmilzt, wenn die Schicht desselben nicht zu dünn ist (Unterschied von Antimon, dessen Oxyd durch Erhitzen verflüchtigt wird, also die Stelle leer zurücklässt). Nach v. Kobell ist die röthliche Farbe, welche die Tellurerze der concentrirten Schwefelsäure ertheilen, sehr charakteristisch. Selen bringt diese Färbung nicht hervor

1) Vgl. C. Schultz-Sellac, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1871, 109; A. Hilger, Ann. Chem. Pharm. **171**, 211.

Tellur und Wasserstoff.

Literatur: Davy, Gilb. Ann. 37, 48. — Löwe, Wien. Akad. Ber. 10, 727. — Wöhler und Schönlein, Ann. Chem. Pharm. 86, 201.

Formel: TeH_2. — Moleculargewicht = 130. — Specifisches Gewicht = 4·504 (Luft = 1). — Volumgewicht = 65 (H = 1). — In 100: H = 1·542, Te = 98·458.

Diese Verbindung wurde 1810 von Davy entdeckt und bildet sich durch directe Vereinigung von Tellur und Wasserstoff, wenn man ersteres im Wasserstoffstrom erhitzt. Es wurde dies zuerst von Löwe angegeben, Wöhler und Schönlein konnten es nicht bestätigen, aber in neuerer Zeit ist es von Fr. Becker[1]) sicher nachgewiesen. Zur Darstellung übergiesst man am besten Tellurzink, das durch Zusammenschmelzen von Tellur und Zink erhalten wird, mit Salzsäure:

$$ZnTe + 2HCl = TeH_2 + ZnCl_2.$$

Es gleicht ganz dem Schwefelwasserstoffgase, riecht diesem sehr ähnlich und brennt beim Entzünden mit blauer Flamme. Beim Erhitzen verhält es sich dem Selenwasserstoff[2]) ganz ähnlich, indem es bei einer gewissen Temperatur in Tellur und Wasserstoff zerfällt, bei einer höheren aber wiederum beständig ist. Mittelst eines nur theilweise erhitzten Rohres erhält man dadurch das Tellur nach Ditte in 20 mm langen Prismen von glänzendem Weiss. Das Volumgewicht des Gases ist nicht direct bestimmt; Bineau hat aber nachgewiesen, dass wenn man Zinn in einem bestimmten Volume des Gases erhitzt, ein gleiches Volum Wasserstoff entsteht.

In Wasser ist das Tellurwasserstoffgas ziemlich löslich, die Lösung wird aber durch den Sauerstoff der Luft sehr leicht unter Abscheidung von Tellur zersetzt. Aus den Auflösungen der Metallsalze fällt das Gas unlösliche Tellurmetalle und gibt mit den Alkalien und alkalischen Erden auflösliche Tellurete.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 180, 257. — [2]) Vergl. S. 787.

Tellur und die Halogene.

Literatur: H. Rose, Pogg. Ann. 21, 443.

Das Tellur bildet mit den Halogenen zwei Verbindungen TeX_2 und TeX_4, wenn X ein Halogen bedeutet. Die bei dem Schwefel und Selen vorhandenen Verbindungen S_2X_2, Se_2X_2 sind nicht bekannt.

Tellur und Chlor.

Tellurdichlorid.

Formel: $TeCl_2$. — Moleculargewicht = 199. — In 100: Cl = 35·57, Te = 64·43.

Die Verbindung entsteht, wenn man über Tellur Chlor leitet, wird aber besser durch Destillation eines Gemisches aus gleichen Theilen Tellurtetrachlorid und fein gepulvertem metallischem Tellur erhalten. Es ist schwarz, erdig auf dem Bruche, leicht schmelzbar und flüchtiger als das Tetrachlorid. Der Dampf desselben ist purpurfarben, so lange das Gefäss, in welchem es destillirt wird, noch Luft enthält, später ist er gelb. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an, durch Wasser wird es unter Bildung von telluriger Säure milchweiss; Salzsäure zerlegt es, scheidet nämlich die Hälfte des Tellurs in metallischem Zustande ab und löst tellurige Säure:

$$2\,TeCl_2 + 3\,H_2O = Te + H_2TeO_3 + 4\,HCl.$$

Es lässt sich mit Tellur und mit Tellurtetrachlorid in allen Verhältnissen zusammenschmelzen.

Tellurtetrachlorid.

Formel: $TeCl_4$. — Moleculargewicht = 270. — In 100: Cl = 52·48, Te = 47·52.

Die Verbindung wird durch gelindes Erhitzen von Tellur in einem Strome Chlorgas, bis eine dunkelgelbe klare Flüssigkeit entstanden ist, dargestellt. Beim Erkalten wird dieselbe hellgelb und im Moment des Erstarrens krystallisirt sie zu einer weissen Masse. Das Tellurtetrachlorid ist nicht sehr flüchtig, zerfliesst an der Luft äusserst leicht und wird von kaltem Wasser, unter Abscheidung von unlöslichem Oxychlorid und von telluriger Säure zersetzt. Kochendes Wasser löst es auf; aus der Auflösung krystallisirt beim Erkalten tellurige Säure. Verdünnte Salzsäure nimmt es unverändert auf.

Die Auflösung der tellurigen Säure in Salzsäure kann als eine Lösung dieses Chlorids betrachtet werden. Sie ist gelb und gibt, wenn sie nicht sehr sauer ist, beim Verdünnen mit Wasser einen Niederschlag von telluriger Säure (siehe oben). — Vermischt man die Lösung des Tellurchlorids mit Chlorkalium oder Chlorammonium, so erhält man beim Verdampfen ein Doppelsalz in citrongelben Octaëdern. — Auch eine Verbindung mit Aluminiumchlorid: $Al_2Cl_6, TeCl_4$ ist von Weber[1]) dargestellt worden.

Tellur und Brom.

Tellurdibromid.

Formel: $TeBr_2$. — Moleculargewicht = 288. — In 100: Te = 44·44, Br = 55·56.

Man erhält diese Verbindung ganz so wie das entsprechende Chlorid. Es bildet eine leicht schmelzbare, nicht krystallinische Masse, die sich in violetten, zu schwarzen Nadeln sich verdichtenden Dämpfen verflüchtigt.

Tellurtetrabromid.

Formel: $TeBr_4$. — Moleculargewicht = 448. — In 100: Te = 28·57, Br = 71·43.

Dies Bromid wird durch Auflösen von fein gepulvertem oder gefälltem Tellur in abgekühltem Brom und Abdampfen des überschüssigen Broms im Wasserbade dargestellt.

[1]) Pogg. Ann. **104**, 422; Chem. Centralbl. 1858, 731.

Zur Bereitung grösserer Mengen empfiehlt v. Hauer[1]), gefälltes Tellur in einem verschliessbaren Kolben mit verdünnter Bromwasserstoffsäure zu übergiessen, etwas Brom zuzusetzen und die Mischung im verschlossenen Kolben bis zum Verschwinden des Broms stehen zu lassen. Der Zusatz von Brom wird so lange wiederholt, als noch unverbundenes Tellur vorhanden ist, zuletzt wird im Wasserbade zur Trockne abgedampft.

Das Tetrabromid ist starr, brandgelb, schmilzt zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und lässt sich sublimiren. Wenig Wasser löst es unverändert zu einer gelben Auflösung, die beim Verdünnen farblos wird, indem es dann in tellurige Säure und Bromwasserstoffsäure zerfällt. Die Lösung des Tetrabromids in Wasser liefert, über Schwefelsäure verdunstet, wasserhaltiges Tetrabromid in rubinrothen Krystallen. Während daher viel Wasser das Tetrabromid in Bromwasserstoffsäure und tellurige Säure zersetzt, deren Auflösung farblos ist, zersetzen sich beim Concentriren der Flüssigkeit die Bromwasserstoffsäure und tellurige Säure wieder zu Tellurtetrabromid und Wasser, und die Lösung färbt sich gelb.

Kalium-Tellurtetrabromid krystallisirt aus gemischten Lösungen von Tellurtetrabromid und Chlorkalium (Berzelius) oder besser aus einer Tellurtetrabromid und Bromkalium in entsprechendem Verhältnisse enthaltenden Flüssigkeit (v. Hauer). Zur Darstellung desselben bringt man zwei Molecüle Bromkalium und ein Molecül fein zertheiltes, nämlich durch schweflige Säure gefälltes Tellur mit Wasser in einen Kolben, setzt nach und nach Brom bis zur Lösung des Tellurs hinzu, verdampft und lässt erkalten. Das Salz krystallisirt in grossen dunkelrothen Krystallen, welche nach der Formel:

$$2\,KBr, TeBr_4 + 3\,H_2O$$

zusammengesetzt sind. Von wenig Wasser wird es unverändert gelöst, durch viel Wasser unter Ausscheidung von telluriger Säure zersetzt. v. Hauer benutzte es zur Bestimmung des Atomgewichts des Tellurs.

Tellur und Jod.

Tellurdijodid.

Formel: TeJ_2. — Moleculargewicht = 382. — In 100: Te = 33·5, J = 66·5.

Mit Jod lässt sich das Tellur in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. Bei sehr gelindem Erhitzen eines Gemenges aus Jod und Tellur ver-

[1]) J. pr. Chem. 73, 98; Chem. Centralbl. 1857, 904.

flüchtigt sich das überschüssig vorhandene Jod und es bleibt das Tellurdijodid zurück. Dasselbe ist glänzend schwarz, schmelzbar, in krystallinischen Flocken sublimirbar. Wasser, selbst siedendes, wirkt nicht darauf ein.

Tellurtetrajodid.

Formel: TeJ_4. — Moleculargewicht = 636. — In 100: Te = 20·12, J = 79·88.

Dieser Körper wird durch Digestion von fein gepulverter telluriger Säure mit Jodwasserstoffsäure erhalten:

$$H_2TeO_3 + 4HJ = TeJ_4 + 3H_2O.$$

Es bildet zarte, schwarze, abschmutzende Körner, und zerfällt bei längerem Erhitzen in Jod und das Dijodid. Mit kochendem Wasser übergossen, entsteht eine dunkelbraune Auflösung und ein graubraunes Oxyjodid bleibt ungelöst. Aus einer Auflösung des Tetrajodids in Jodwasserstoffsäure können, beim Verdampfen über Schwefelsäure und Kalk, metallglänzende Prismen erhalten werden, wahrscheinlich eine Verbindung der beiden Körper. — Sättigt man die Auflösung des Tetrajodids in Jodwasserstoffsäure mit einem Alkali, so schiessen bei freiwilligem Verdunsten Doppelsalze in eisengrauen metallglänzenden Krystallen an. Das trockne Tetrajodid lässt sich aber nur sehr schwer in den Auflösungen der Alkalimetalljodüre auflösen. — Tellursäure löst sich mit brauner Farbe in Jodwasserstoffsäure; man kann annehmen, dass diese Lösung das Hexajodid: TeJ_6 enthalte.

Tellur und Fluor.

Tellurtetrafluorid.

Formel: $TeFl_4$. — Moleculargewicht = 204. — In 100: Te = 62·75, Fl = 37·25.

Das Tellurtetrafluorid bildet sich analog dem Jodid beim Auflösen von telluriger Säure in Flusssäure. Beim Verdampfen im Wasserbade hinterbleibt ein farbloser Syrup, aus welchem sich beim Erkalten milchweisse Wärzchen absetzen, die beim Erhitzen in einem Platingefässe erst Wasser und Flusssäure abgeben, worauf das Tetrafluorid als durchsichtige, farblose Masse sublimirt.

Tellur und Sauerstoff.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Tellur in zwei Verhältnissen zu Tellurdioxyd (TeO_2) und Tellurtrioxyd (TeO_3), welche mit den Elementen des Wassers die entsprechenden Säuren bilden.

Tellurige Säure.

Es ist sowohl die tellurige Säure als auch deren Anhydrid bekannt. Wir betrachten zuerst das

Tellurigsäureanhydrid, Tellurdioxyd.

Formel: TeO_2. — Moleculargewicht = 160. — In 100: Te = 80, O = 20.

Diese Verbindung entsteht beim Verbrennen des Tellurs an der Luft oder bei der Oxydation desselben mit Salpetersäure. In der Natur ist es als Tellurit oder Tellurocher in Facebay in Siebenbürgen gefunden worden.

Das Tellurdioxyd wird am besten durch Einwirkung von Salpetersäure (von 1·25 specif. Gewicht) auf Tellur dargestellt. Aus der unter heftiger Reaction erhaltenen Lösung scheidet sich das Dioxyd nach einigen Stunden, oder beim Erwärmen nach ungefähr fünfzehn Minuten aus. Erfolgt die Ausscheidung langsam, so bildet das Oxyd eine feinkörnige krystallinische Masse. Am besten wird es, nach Oppenheim, krystallinisch erhalten, wenn man gegen das Ende der Operation etwas Weingeist zufügt. Verdünnt man eine kochend heisse Lösung von Tellurtetrachlorid in Salzsäure mit kochendem Wasser, so resultirt das Oxyd, beim Erkalten, in grösseren, mit blossen Augen erkennbaren Octaëdern (Berzelius). Oppenheim konnte so keine grösseren Krystalle erhalten. Auch wenn

man eine wässrige Lösung von telluriger Säure auf 40° erhitzt oder wenn man diese Säure in der Wärme trocknet, entsteht unter Wasserabgabe das Dioxyd:

$$H_2TeO_3 = H_2O + TeO_2.$$

Das Tellurdioxyd oder Tellurigsäureanhydrid bildet, wie schon gesagt, farblose Octaëder, ist in Wasser nur in geringer Menge löslich und röthet feuchtes Lackmuspapier nicht oder doch nur nach einiger Zeit. Die Verbindung besitzt anfangs keinen Geschmack, nachher aber schmeckt sie unangenehm metallisch. Säuren wirken nur wenig auf dieselbe, ebenso lösen Ammoniak und kohlensaure Alkalien nur wenig auf, wenn sie nicht lange damit gekocht werden; Kalilauge und Natronlauge lösen sie aber sogleich auf. Beim Erhitzen wird sie citrongelb, beim Erkalten wieder farblos; bei anfangender Glühhitze schmilzt sie zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Sie ist weniger flüchtig als das Tellurmetall, kann in bedeckten Tiegeln ohne bemerkbaren Verlust geschmolzen werden, sublimirt aber in einem Luftstrome. Auf Kohle oder mit Kohle geschmolzen, wird sie leicht reducirt.

Tellurige Säure, Tellurigsäurehydrat.

Formel: H_2TeO_3. — Moleculargewicht = 178. — In 100: TeO_2 = 89·89, H_2O = 10·11.

Die tellurige Säure scheidet sich beim Auflösen von Tellurtetrachlorid in kaltem Wasser aus. Da sie aber, auf diese Weise bereitet, leicht etwas Oxychlorid enthält, so bedient man sich zur Darstellung derselben am besten der folgenden Methode.

Man schmilzt die wasserfreie tellurige Säure mit dem gleichen Gewichte kohlensauren Kaliums, so lange noch Kohlensäuregas entweicht, löst das tellurigsaure Kalium in Wasser und setzt zu dieser Auflösung Salpetersäure, bis sie entschieden sauer reagirt. Es entsteht ein voluminöser weisser Niederschlag, welcher einige Stunden mit der Flüssigkeit macerirt wird — beim Verschwinden der sauren Reaction unter Zusatz von etwas Salpetersäure — dann mit eiskaltem Wasser ausgewaschen und ohne Anwendung künstlicher Wärme getrocknet werden muss.

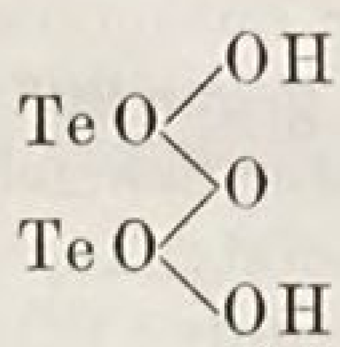
Auch wenn man die Auflösung von Tellur in Salpetersäure sogleich in Wasser giesst, fällt die tellurige Säure in Gestalt weisser Flocken nieder. Wird aber die Fällung nicht sogleich vorgenommen, so scheidet sich, wie schon oben gesagt, Tellurigsäureanhydrid aus.

Das Tellurigsäurehydrat ist eine leichte weisse erdige Masse von bitterem metallischem Geschmacke. Es röthet Lackmuspapier sogleich, und löst sich im feuchten Zustande in bemerkbarer Menge in Wasser auf. Er-

wärmt man die Auflösung auf 40° C., so scheidet sich aus derselben wasserfreie Säure in Körnern aus und die saure Reaction verschwindet. Versucht man, das Hydrat in der Wärme zu trocknen, so entlässt es das gebundene Wasser, wird körnig und ist dann ebenfalls in wasserfreie Säure umgewandelt. Die Bildungswärme des Tellurigsäurehydrats (in verdünnter wässriger Lösung: Te, O_2, aq) beträgt pro Molecül 81190 Wärmeeinheiten (Thomsen[1])).

Von den Säuren wird das Hydrat in beträchtlicher Menge aufgenommen und die entstandenen Lösungen, mit Ausnahme der Lösung in Salpetersäure (siehe unten), bleiben unverändert. Die Lösung in Salzsäure, welche das der tellurigen Säure proportionale Chlorid enthält, wird, wenn sie nicht sehr sauer ist, durch Verdünnen mit Wasser gefällt, indem sich tellurige Säure abscheidet. — Die ätzenden und kohlensauren Alkalien fällen daraus ebenfalls tellurige Säure, welche sich aber im Uebermaasse des Fällungsmittels wieder auflöst. — Schwefelwasserstoff gibt in derselben einen braunen Niederschlag von Schwefeltellur, ebenso Schwefelammonium in einer neutralisirten Auflösung; der Niederschlag löst sich im Ueberschuss von Schwefelammonium sehr leicht auf. — Schweflige Säure und schwefligsaure Alkalien scheiden metallisches Tellur als schwarzen Niederschlag ab und metallisches Zink fällt ebenfalls Tellurmetall. Eine alkalische Lösung von telluriger Säure wird auch von Traubenzucker beim Erwärmen unter Ausscheidung von Tellur reducirt (Stolba[2])).

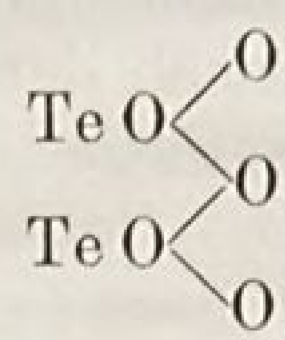
Die tellurige Säure hat die Constitution $TeO\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$, ist zweibasisch und bildet also saure und neutrale Salze. Ausser diesem sind noch sogenannte übersaure Salze bekannt, welche sich von einer pyrotellurigen Säure (vergleiche Seite 635)

$H_2Te_2O_5 =$ 

ableiten. Es sind z. B. folgende Kaliumsalze bekannt:

$TeO\genfrac{}{}{0pt}{}{OK}{OK}$ neutrales Salz

$TeO\genfrac{}{}{0pt}{}{OK}{OH}$ saures Salz

 $+ 1\frac{1}{2} H_2O$

sog. vierfach-saures Salz.

Die neutralen und sauren Salze bilden sich beim Zusammenschmelzen der tellurigen Säure oder des Anhydrids mit kohlensaurem Salz im entsprechenden Verhältniss, die übersauren beim Erkalten einer siedend heiss gesättigten Lösung des zweifach-sauren Salzes oder beim Behandeln desselben mit kaltem Wasser. Auch wenn man geschmolzenes und gepulvertes Tellurdioxyd mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali kocht, die Auflösung siedend heiss filtrirt und erkalten lässt, scheidet sich vierfachsaures Salz und zwar in Krystallkörnern aus. Die neutralen und zweifach-

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533. — [2]) Ber. der königl. böhm. Ges. der Wissensch. 7. Nov. 1873.

sauren Salze der Alkalien sind löslich in Wasser, die Salze der alkalischen Erden sind wenig löslich, die der übrigen Basen unlöslich in Wasser. Salzsäure löst die Salze meistentheils auf. Die Auflösung besitzt eine gelbe Farbe und gibt beim Erhitzen nicht Chlor aus (Unterscheidung der tellurigen Säure von der Tellursäure); ist die Menge der zur Auflösung benutzten Salzsäure nicht gross, so scheidet sich, beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser, tellurige Säure als Hydrat aus. Ein Zusatz von Weinsäure verhindert diese Ausscheidung.

Chloride und Bromide der tellurigen Säure.

Telluroxychlorid.

Formel: $TeOCl_2$. — Moleculargewicht = 215 (nach Stas = 214·7). — In 100: Te = 59·54, O = 7·44, Cl = 33·02.

Chlorwasserstoffsäure wird nach A. Ditte[1]) von krystallisirtem oder amorphem Tellurdioxyd unter starker Wärmeentwicklung absorbirt, indem sich eine hellbraune Substanz bildet. Sättigt man dieselbe mit HCl bei — 10⁰, so entspricht die Menge des absorbirten Chlorwasserstoffs der Formel: $TeO_2, 3HCl$. Eine geringe Erhöhung der Temperatur zerstört jedoch diese Verbindung unter Entwickelung von HCl und es resultirt eine neue Verbindung von der Zusammensetzung: $TeO_2, 2HCl$. Erhitzt man diese letztere, so tritt bis gegen 90⁰ keine Veränderung ein; bei stärkerem Erhitzen wird sie aber unter Schmelzen und Wasserabscheidung in Telluroxychlorid: $TeOCl_2$, zersetzt: $TeO_2, 2HCl = TeOCl_2 + H_2O$, das bei noch höherer Temperatur unter Bildung eines orangerothen Dampfes ein weisses krystallinisches, aus Tellurtetrachlorid bestehendes Sublimat liefert, während im Rückstand amorphes Tellurdioxyd bleibt. Das Telluroxychlorid zerfällt also nach der Gleichung: $2TeOCl_2 = TeO_2 + TeCl_4$.

Telluroxybromid.

Formel: $TeOBr_2$. — Moleculargewicht = 304 (nach Stas 303·5). — In 100: Te = 42·01, O = 5·26, Br = 52·63.

Diese Verbindung ist ebenso wie die vorhergehende von Ditte zuerst dargestellt. Bromwasserstoff wird von Tellurdioxyd unter Bildung von tief braun gefärbten zusammengeballten Krystallflitterchen absorbirt, welche bei — 15⁰ noch mehr Bromwasserstoff aufnehmen und dann eine

[1]) Compt. rend. **83**, 56 und 223; Ann. chim. phys. (5) **10**, 82.

beinahe schwarze jodähnliche krystallisirte Masse bilden, die der Formel: $TeO_2, 3HBr$, entspricht. Diese Verbindung ist nur bei — 14° beständig, bei Erhöhung der Temperatur geht sie unter Austritt von Bromwasserstoff in die Verbindug: $TeO_2, 2HBr$, über, welche, wie die entsprechende Chlorwasserstoffverbindung, beim Erhitzen auf 300° in Telluroxybromid, $TeOBr_2$, und Wasser zerfällt. Das Oxybromid bildet eine schwach gelb gefärbte Masse, die bei höherer Temperatur zu einer tief gefärbten, fast schwarze Dämpfe entwickelnden Flüssigkeit schmilzt. Es zerfällt dabei theilweise in Tellurbromid und Tellurdioxyd.

Auch Jod- und Fluorwasserstoff wirken auf Tellurdioxyd unter Wärmeentwickelung ein. Die entstehenden Verbindungen sind aber nicht näher untersucht.

Tellursäure.

Literatur: Berzelius, Lehrb., 5. Aufl., **2**, 241. — Oppenheim, J. pr. Chem. **71**, 266. — Becker, Ann. Chem. **180**, 257.

Man kennt das Tellurtrioxyd (TeO_3) und zwei Hydrate desselben (H_2TeO_4 und H_6TeO_6). Wir betrachten zunächst das

Tellurtrioxyd.

Formel: TeO_3. — Moleculargewicht = 176 (nach Stas 175·88). — In 100: Te = 72·73, O = 27·27.

Diese Verbindung entsteht, wenn Tellursäure (H_2TeO_4) bis beinahe zur Rothgluth erhitzt wird. Man darf dabei die Temperatur nicht bis zum Glühen steigern, da das Trioxyd sonst in Tellurdioxyd und Sauerstoff zerfällt. Es hinterbleibt als schön pomeranzengelbe Masse, welche noch die Form der Krystalle der Tellursäure zeigt, und zwar besonders schön, wenn man zum Erhitzen eine Gruppe kleiner Krystalle nahm. Das Tellurtrioxyd ist durch seine grosse Indifferenz gegen chemische Agentien ausgezeichnet. Es wird nämlich weder von kaltem, noch kochendem Wasser, noch von kalter Salzsäure, noch von kalter und heisser Salpetersäure aufgelöst. Ist daher durch zu starkes Erhitzen von Tellursäure etwas Tellurdioxyd gebildet, so läst sich dieses durch Digeriren mit kalter Salzsäure entfernen. Auch von mässig concentrirter Kalilauge wird das Trioxyd nicht verändert, höchst concentrirte löst es jedoch beim Kochen. Auch bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure wird es unter Entwickelung von Chlor zu telluriger Säure reducirt.

Tellursäure

(Tellursäurehydrat).

Formel: H_2TeO_4. — Moleculargewicht = 194 (nach Stas = 193·84). — In 100: TeO_3 = 90·72, H_2O = 9·28.

Die Tellursäure wird durch Schmelzen von telluriger Säure mit Salpeter oder Kaliumhydrat und chlorsaurem Kalium, durch Einwirkung von Chlor auf tellurigsaures Alkali oder durch Einwirkung von Bleisuperoxyd auf eine Lösung von telluriger Säure in Salpetersäure erhalten.

Nach Berzelius verfährt man am besten auf folgende Weise: Man schmilzt Tellurdioxyd mit dem gleichen Gewicht kohlensauren Kaliums oder Natriums, löst die Masse in Wasser auf, fügt noch das gleiche Gewicht Kaliumhydrat hinzu und leitet in diese Auflösung Chlorgas, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich vollständig wieder aufgelöst hat, überhaupt bis die Flüssigkeit mit Chlorgas gesättigt ist. Hierauf fällt man durch Zusatz von ein wenig Chlorbaryum die Schwefelsäure und Selensäure, die sich in derselben finden, wenn das Tellur Schwefel und Selen enthielt, filtrirt, übersättigt mit Ammoniak und setzt so lange von einer Auflösung von Chlorbaryum hinzu, als noch ein Niederschlag von tellursaurem Baryum entsteht. Nachdem derselbe körnig geworden, sammelt man ihn auf einem Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und trocknet ihn. Vier Theile des so erhaltenen trocknen Baryumsalzes werden nun mit einem Gemische aus 1 Thl. Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser bis zur vollständigen, leicht erfolgenden Zersetzung digerirt; die Auflösung wird abfiltrirt und durch Verdampfen im Wasserbade concentrirt, worauf man durch freiwillige Verdunstung Krystalle von Tellursäure sich bilden lässt. Um dieselben von etwa anhängender, überschüssig zugesetzter Schwefelsäure zu befreien, werden sie zerrieben, mit Alkohol abgewaschen, dann wieder aufgelöst und zur Krystallation gebracht. — Nach Oppenheim[1]) gelingt die Oxydation mit Chlorgas nur schwierig, nach ihm schmilzt man besser 1 Mol. tellurige Säure mit 2 Mol. chlorsaurem Kalium und 2 Mol. Kaliumhydrat zusammen, fällt die Lösung mit Chlorbaryum und zersetzt das tellursaure Baryum, wie angegeben, durch Schwefelsäure.

Nach Fr. Becker[2]) erhält man die besten Resultate, wenn man die Lösung der tellurigen Säure in Salpetersäure mit Bleisuperoxyd kocht, im Filtrat das Blei mit Schwefelsäure ausfällt, auf dem Wasserbade eindampft, zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure die eingedampfte Masse mit Alkohol und Aether digerirt, den Rückstand in wenig möglichst heissem Wasser löst und im Vacuum umkrystallisirt.

Das so erhaltene Tellursäurehydrat bildet grosse monoklinometrische, im Ansehen dem Gypse ähnliche, wasserhaltige Krystalle, welche nach der Formel: $Te(OH)_6$, zusammengesetzt sind, ein specifisches Gewicht von 2·34 besitzen, und aus einer warmen concentrirten Auflösung und beim freiwilligen Verdunsten einer Auflösung, welche Schwefelsäure enthält, regelmässiger aber kürzer sich abscheiden. Rasch eingedampft erstarrt

[1]) J. pr. Cem. **71**, 266; Jahresber. f. Chem. 1857, 213. — [2]) Ann. Chem. **180**, 257.

das Hydrat als glasige Masse (Oppenheim). Es besitzt keinen sauren, sondern einen metallischen Geschmack, welcher dem des salpetersauren Silbers gleicht, und scheint wirklich nur eine schwache Säure zu sein, da es Lackmuspapier zwar röthet, aber doch wenig bemerkbar, wenn ihre Auflösung verdünnt ist. Von kaltem Wasser wird es in beträchtlicher Menge, aber nur langsam aufgelöst, kochendes Wasser nimmt es in jeder Menge auf. Alkohol löst es nicht oder doch nur wenig, Weingeist löst es um so reichlicher, je wasserhaltiger derselbe ist. Säuren und Alkalien lösen es ebenfalls.

Wird dies krystallisirte Tellursäurehydrat bis etwas über 100° C. erwärmt, so verliert es durch Verwittern, unter Beibehaltung der Form, 2 Mol. Wasser von den 3 Mol., welche es enthält und es entsteht die normale Tellursäure:

$$H_2TeO_4 = TeO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}.$$

Diese scheint nun in Wasser völlig unlöslich geworden zu sein, löst sich aber doch bei längerer Einwirkung und besonders bei Siedhitze, zwar langsam, aber vollständig wieder auf und findet sich nicht permanent verändert. Erhitzt man die Säure auf 160°, so verliert sie noch ein Molecül Wasser und es hinterbleibt Tellurtrioxyd (TeO_3).

Bei der Oxydation von telluriger Säure in wässriger Lösung zu Tellursäure (TeO_2, aq, O) werden nach Thomsen[1]) 25850, bei der von Tellur zu Tellursäure und Lösen in viel Wasser (Te, O_3, aq) 107040 Wärmeeinheiten entwickelt.

Von den Tellursäurehydraten bildet nur die normale Tellursäure (H_2TeO_4) Salze. Ausser den neutralen und sauren gibt es auch noch sogenannte vierfachsaure Salze, und zwar in zwei Modificationen, in einer wasserhaltigen, in welcher sie in Wasser löslich sind, und in einer wasserfreien, in welcher sie darin unlöslich sind. Es gibt z. B. von den Kaliumsalzen zunächst das neutrale Salz ($K_2TeO_4 + 5H_2O$), welches in Wasser leicht löslich, schwer löslich in alkalischen Flüssigkeiten, unlöslich in Alkohol ist und beim Verdunsten der Lösung entweder als gummiähnliche Masse oder als Krystallkruste zurückbleibt, dann das normale saure Salz ($KHTeO_4 + 1^1/_2 H_2O$), das in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich ist, sich aus der heissen Flüssigkeit als feinwollige Krystallisation ausscheidet, metallisch, zugleich etwas alkalisch schmeckt und alkalisch reagirt, und zuletzt zwei vierfachsaure Salze. Das erste wasserhaltige

$$K_2TeO_4 + 3TeO_3 + 4H_2O$$

oder

$$KHTe_2O_7 + 1^1/_2 H_2O$$

entsteht durch Vermischen einer Auflösung des zweifachsauren Salzes mit etwas Salpetersäure oder durch Schmelzen von telluriger Säure mit Salpeter bei anfangender Rothglühhitze, Auflösen der Masse in Wasser und Zugeben von Salpetersäure zu der Auflösung und ist in Wasser schwer löslich. Ein wasserfreies vierfachsaures Salz

$$K_2TeO_4 + 3TeO_3 = K_2Te_4O_{13}$$

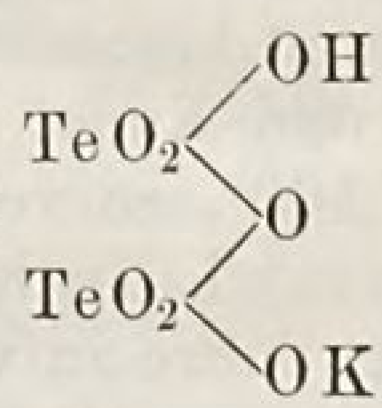
[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1873, 1533.

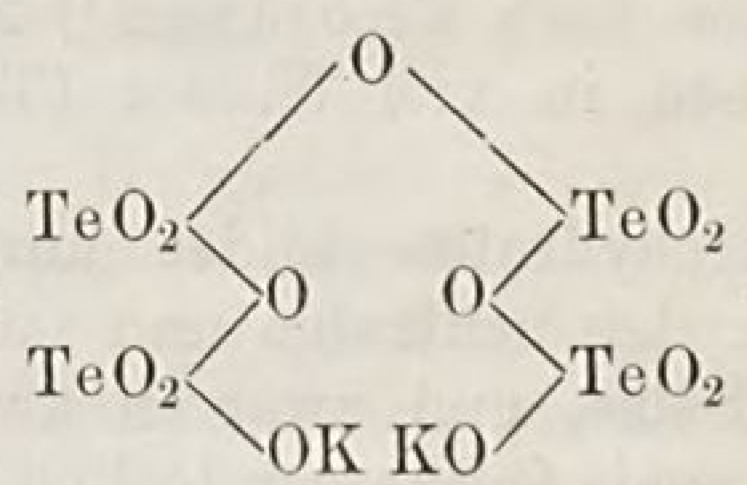
wird durch Glühen des normalen Kaliumtellurats ($KHTeO_4$) und Ausziehen der gelben Schmelze mit Wasser erhalten, wobei neutrales Kaliumtellurat in Lösung geht:

$$6 KHTeO_4 = 2 K_2TeO_4 + K_2Te_4O_{13} + 3 H_2O.$$

Dies gelbe Kaliumtetratellurat ist in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlöslich und zeichnet sich durch seine grosse Beständigkeit aus. Es bildet sich auf sehr mannigfaltige Weise, so z. B., wenn man wasserhaltige Tellursäure innig mit einem Kaliumsalze, z. B. mit Salpeter oder Chlorkalium, mengt und das Gemenge sehr mässig, nämlich bei einer Temperatur erhitzt, welche noch weit von der Glühhitze entfernt sein muss. Ferner entsteht es beim Erhitzen von telluriger Säure mit chlorsaurem Kalium oder in einem Strome Chlorgas. Kaliumhydrat löst das vierfach tellursaure Kalium beim Schmelzen auf, und ebenso Salpetersäure bei lange anhaltender Siedhitze.

Die Constitution der letzteren beiden Salze ist wahrscheinlich:

$KHTe_2O_7 =$ 

$K_2Te_4O_{13} =$ 

Das wasserhaltige Salz ist also ein saures pyrotellursaures Kalium, das wasserfreie das neutrale Salz einer Tetratellursäure, $Te_4O_{11}(OH)_2$; es verhält sich zu dem wasserhaltigen wie das Kaliumpyrosulfat zum sauren Kaliumsulfat.

Die normalen Salze der Alkalien sind wie die Kaliumsalze in Wasser löslich, die der übrigen Basen sind schwer löslich oder unlöslich in Wasser. Salzsäure löst dieselben zu einer farblosen Lösung, welche sich, ohne Trübung zu erleiden, mit Wasser verdünnen lässt, und welche beim Erhitzen Chlor ausgibt in Folge der Desoxydation der Tellursäure zu telluriger Säure. Ist nicht zu viel Salzsäure in der Auflösung enthalten, so trübt sich dieselbe nach dieser Verwandlung, beim Verdünnen mit Wasser. Schwefligsaure Alkalien fällen aus derselben Tellur. Beim Rothglühen gehen sie unter Sauerstoffentwickelung in Tellurete über.

Tellur und Schwefel.

Literatur: Klaproth, Crell. Ann. 1798, 1, 91; Gilb. Ann. 12, 246. — Berzelius, Pogg. Ann. 8, 411.

Tellur und Schwefel lassen sich in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Geringe Mengen von Tellur ertheilen dem Schwefel eine rothe Farbe. Die Verbindungen des Tellurs mit Schwefel sind dem Tellurdioxyd und dem Tellurtrioxyd analog zusammengesetzt.

Tellurdisulfid.

Formel: TeS_2. — Moleculargewicht = 192 (nach Stas 191·96). — In 100: T = 66·67, S = 33·33.

Diese Verbindung wird als brauner Niederschlag erhalten, wenn man durch eine Auflösung von telluriger Säure Schwefelwasserstoff leitet oder die Lösung eines alkalischen Tellurets mit diesem Gase sättigt und Salzsäure hinzufügt. Es nimmt unter dem Polirstahl Metallglanz an und hat dann eine bleigraue Farbe. Beim Erhitzen erweicht es, ohne vollständig zu schmelzen, und zerfällt dann in überdestillirenden Schwefel, der durch wenig Tellur zuerst dunkelroth, dann schwarz gefärbt ist, und in zurückbleibendes Tellur. Das Tellurdisulfid ist eine Säure, welche sich in Sulfhydraten unter Entweichen von Schwefelwasserstoff auflöst, indem Sulfotellurete sich bilden.

Tellurtrisulfid.

Formel: TeS_3. — Moleculargewicht = 224 (nach Stas 223·94). — In 100: Te = 57·14, S = 42·86.

Das Tellurtrisulfid scheidet sich sehr langsam aus, wenn man eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung der Tellursäure in einer ver-

schlossenen Flasche längere Zeit an einer warmen Stelle stehen lässt. Es überzieht die Wand der Flasche mit einer metallglänzenden Schicht, die sich in Flittern ablöst (Berzelius). Leitet man in eine Lösung von tellursaurem Alkali Schwefelwasserstoff, so wird ein Theil des Tellurs als schwarzes Tellurtrisulfid abgeschieden, ein anderer Theil geht als Sulfotellurat in Lösung, aus welcher durch Salzsäure Trisulfid gefällt wird. Das Natriumsulfotellurat (K_2TeS_4) schiesst nach sehr starkem Eindampfen der Lösung in schwefelgelben Krystallnadeln an (Oppenheim[1])).

Nach neueren Untersuchungen von Fr. Becker[2]) lässt sich dem Tellurtrisulfid sowohl wie dem Tellurdisulfid durch Schwefelkohlenstoff der Schwefel bis auf wenige Procente entziehen, so dass beide Sulfide keine chemischen Verbindungen, sondern Gemenge von Schwefel und Tellur in annähernd constanten Verhältnissen wären. Er hält es jedoch für wahrscheinlich, dass sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von telluriger- oder Tellursäure wahre Schwefelverbindungen des Tellurs bilden; denn wenn man das Einleiten des Gases genauer beobachtet, so sieht man, wie jede Blase desselben einen feinen rothen Niederschlag veranlasst, welcher sich erst an der Oberfläche der Flüssigkeit schwarz färbt.

[1]) A. a. O. — [2]) Ann. Chem. 180, 257.

Tellur und Selen.

Beide Elemente vereinigen sich beim Erhitzen unter Wärmeentwickelung in jedem Verhältnisse zu einer eisenschwarzen spröden Masse von krystallischem Bruche, die bei Luftabschluss unzersetzt destillirbar ist (Berzelius). Eine bestimmte chemische Verbindung ist bis jetzt nicht erhalten worden.

Nachtrag.

Sauerstoff.

Zu S. 12 und 104.

Die Verflüssigung der früher sogenannten permanenten Gase.

Literatur zur Compression und Verflüssigung der Gase: Cagniard de la Tour, Ann. chim. phys. (2) **21**, 127, 178; **22**, 140; Faraday, Philosoph. Transact. 1823, 160; 1845, 155; Thilorier, Ann. chim. phys. (2) **60**, 427, 432; V. Regnault, Mem. de l'Acad. d. scienc. de Paris, **26**, 701; Natterer, Wien. Acad. Ber. **6**, 587 (1851, Mai); — **12**, 199; Pogg. Ann. **94**, 436; Andrews, Chem. News **4**, 158; — Pogg. Ann. Ergänzungsband **5**, 64; Phil. Mag. (4) **39**, 150; Ann. chim. phys. (4) **21**, 208 (kritischer Punkt); Mendelejeff, Compt. rend. **50**, 52; Zeitschr. f. Chem. 1860, 49. — Ann. Chem. Pharm. **119**, 1; Zeitschr. f. Chem. 1861, 33. — Pogg. Ann. **141**, 618 (absoluter Siedepunkt). — Deutsch. chem. Ges. Ber. 1872, 332 (Corresp.); 1874, 1455 (Corresp.); E. Budde, J. pr. Chem. (2) **9**, 30; J. A. Siljeström, Pogg. Ann. **151**, 451, 573; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 576; Mendelejeff, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1874, 1339; 1875, 744; M. Avenarius, Pogg. Ann. **151**, 303; Andrews, Lond. R. Soc. Proc. **23**, 514; Compt. rend. **81**, 277; Lond. R. Soc. Proc. **24**, 455; M. Avenarius, Petersb. Acad. Bull. **22**, 378; V. Hemilian, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1312 (Corresp.); H. Amagat, Ann. chim. phys. (5) **8**, 270; Cailletet, Compt. rend. **85**, 851 (Acetylen), **85**, 1016 (Stickoxyd und Methan), **85**, 1213 (Sauerstoff und Kohlenoxyd), **85**, 1270 (Stickstoff und atmosphärische Luft, Wasserstoff), **86**, 97; Ann. chim. phys. (5) **15**, 132 (ausführliche Abhandlung mit Abbildungen). R. Pictet, Compt. rend. **85**, 1214, 1220, 1276; **86**, 37 (Sauerstoff); **86**, 106 (Wasserstoff); Ann. chim. phys. (5) **13**, 145; Mémoire sur la liquefaction de l'oxygène etc. Genf 1878 (ausführliche Abhandlung mit Abbildungen). Bemerkungen zu Cailletet's und Pictet's Abhandlungen: Berthelot, Compt. rend. **85**, 1017; Dumas, Compt. rend. **85**, 1212 und 1218, **86**, 37; H. Sainte-Claire Deville, Compt. rend. **85**, 1217; Jamin, Compt. rend. **85**, 1218; Regnault, Compt. rend. **85**, 1219; Berthelot, Compt. rend. **85**, 1219, 1272.

Im Jahre 1822 beobachtete Cagniard de la Tour, dass gewisse Flüssigkeiten, wie Aether, Alkohol und Wasser, beim Erhitzen in hermetisch verschlossenen Röhren scheinbar in Dampf von Zwei- bis Vierfachen ihres ursprünglichen Volums verwandelt wurden. Er machte auch einige numerische Bestimmungen über den dabei ausgeübten Druck. Im folgenden Jahr gelang es Faraday durch blossen Druck, das Chlor und verschiedene andere, bis dahin nur in Gasform bekannte Körper flüssig zu machen. Einige Jahre später stellte Thilorier starre Kohlensäure dar

und beobachtete, dass der Wärme-Ausdehnungscoefficient für die flüssige Säure grösser ist als der irgend eines gasförmigen Körpers. Eine zweite von Faraday veröffentlichte Abhandlung erweiterte unsere Kenntniss von der Wirkung der Kälte und des Druckes auf die Gase bedeutend. Regnault untersuchte sorgfältig die absolute Volumveränderung einiger Gase, wenn sie einem Druck von 20 Atmosphären ausgesetzt wurden; und Pouillet machte endlich Versuche über denselben Gegenstand. Netterer dehnte seine Versuche bis zu dem ungeheuren Druck von 2790 Atmosphären aus, ohne dass eine Verflüssigung der von ihm untersuchten Gase eintrat[1]). Im Jahre 1861 erschien eine kurze Notiz von Andrews bezüglich einiger Versuche in dieser Richtung. Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Stickoxyd wurden grösseren Drucken, als bisher in Glasröhren erreicht waren, unterworfen, und dabei der Kälte von Kohlensäure und einem Aetherbade ausgesetzt. Keines dieser Gase zeigte eine Andeutung von Verflüssigung, obgleich sie durch vereinte Wirkung von Kälte und Druck auf weniger als $^1/_{500}$ ihres gewöhnlichen Volums zurückgeführt wurden. In seinen folgenden Untersuchungen zeigte Andrews, dass auch Gase, die sich verflüssigen lassen, wie z. B. Kohlensäure, diese Eigenschaft nur unterhalb einer bestimmten Temperatur besitzen. So konnte Kohlensäure nur bei einer Temperatur unter 30·92⁰ verflüssigt werden, oberhalb derselben war dies durch keinen noch so hohen Druck möglich. Andrews nannte diese Temperatur den kritischen Punkt. Avenarius bestimmte denselben auch für Dämpfe von Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten sind. Er fand denselben für:

Schwefelkohlenstoff zu . . .	276·1	Chlorkohlenstoff (CCl_4) zu .	292·5
Aether zu	196·2	Aceton zu	246·1

Danach kann man streng zwischen Gas und Dampf unterscheiden: Ein Dampf ist ein Gas bei jeglicher Temperatur unter seinem kritischen Punkt. Ein Dampf kann also durch Druck allein, ein Gas nur unter Mitwirkung von Kälte verflüssigt werden. Mendelejeff nannte die kritische Temperatur von Andrews den absoluten Siedepunkt. Den Siedepunkt kann man als diejenige Temperatur definiren, bei welchem nicht nur an der Oberfläche, sondern auch von dem Innern der Flüssigkeit heraus Verdampfung stattfindet. Diese Temperatur ist aber vom Druck abhängig und daher nur eine relative Grösse. Der absolute Siedepunkt muss eine Temperatur sein, bei welcher die betreffende Substanz unter einem Druck, er sei so gross als er wolle, siedet. Man ersieht, dass dieser absolute Siedepunkt mit der kritischen Temperatur zusammenfällt.

Zur Bestimmung des kritischen Punktes bediente sich Andrews der in den Fig. 257 u. 258 abgebildeten Apparate. Das Gas befand sich in der Glasröhre *ab*, und war durch eine kleine Quecksilbersäule bei *c* abgesperrt. Die Röhre ging luftdicht durch das aus Messing bestehende Endstück *d*, welches vermittelst Lederscheibe und Bolzen mit einer starken Kupferröhre verbunden war, an deren unterem Ende sich ein eben solches Endstück befand, das eine feine und sehr starke Schraube trug. Die Kupfer-

[1]) Bezüglich dieser Darstellung vergl. Andrews, Pogg. Ann. Ergänzungsband 5, 64.

röhre war mit Wasser gefüllt, welches beim Anziehen der Schraube das in *ab* enthaltene Gas comprimirte und einen Druck von 400 Atmosphären zu erreichen vermochte. Der aus dem Metallstück hervortretende capillare Theil der Glasröhre *ab* war mit einem Glascylinder umgeben, der mit Wasser von bestimmter Temperatur gefüllt werden konnte. Sobald die Temperatur dieses Wassers unter 31⁰ lag, bildete sich, wenn durch Anziehen der Schraube ein gewisser Druck erreicht, flüssige Kohlensäure, welche scharf von dem darüber befindlichen Gas unterschieden werden konnte.

Fig. 257.

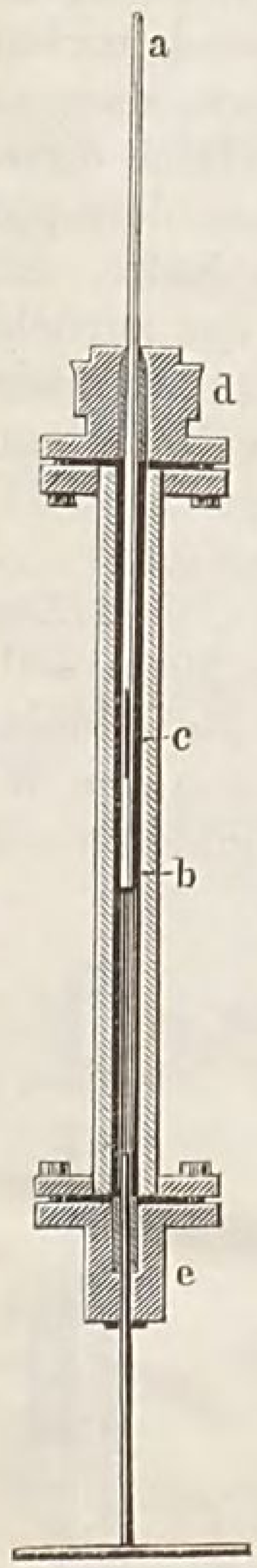


Fig. 258.

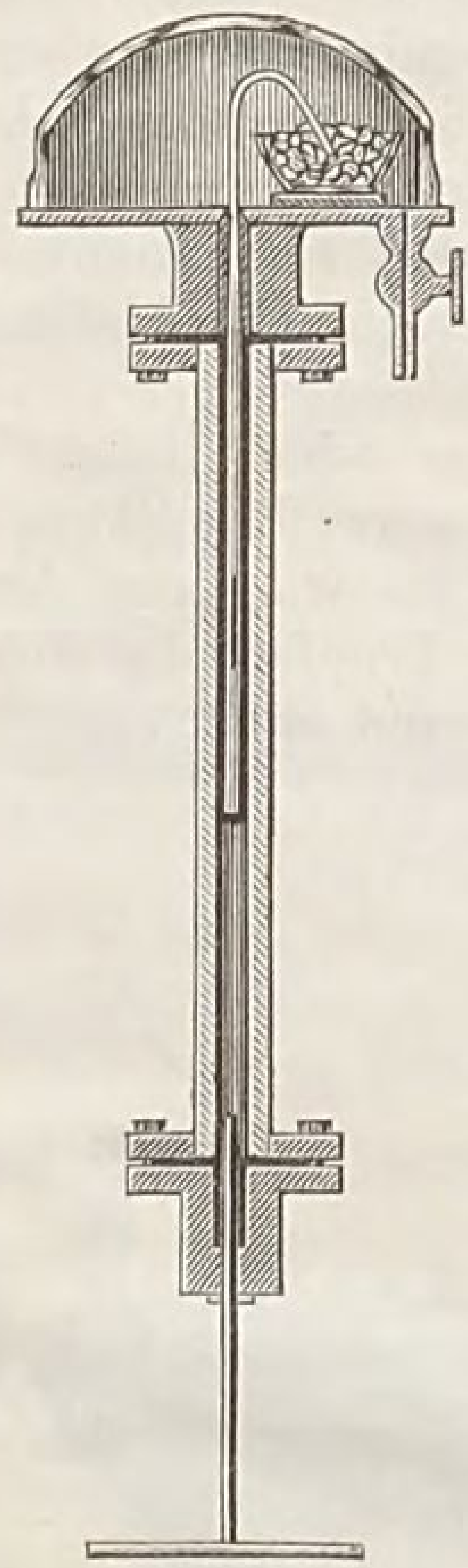
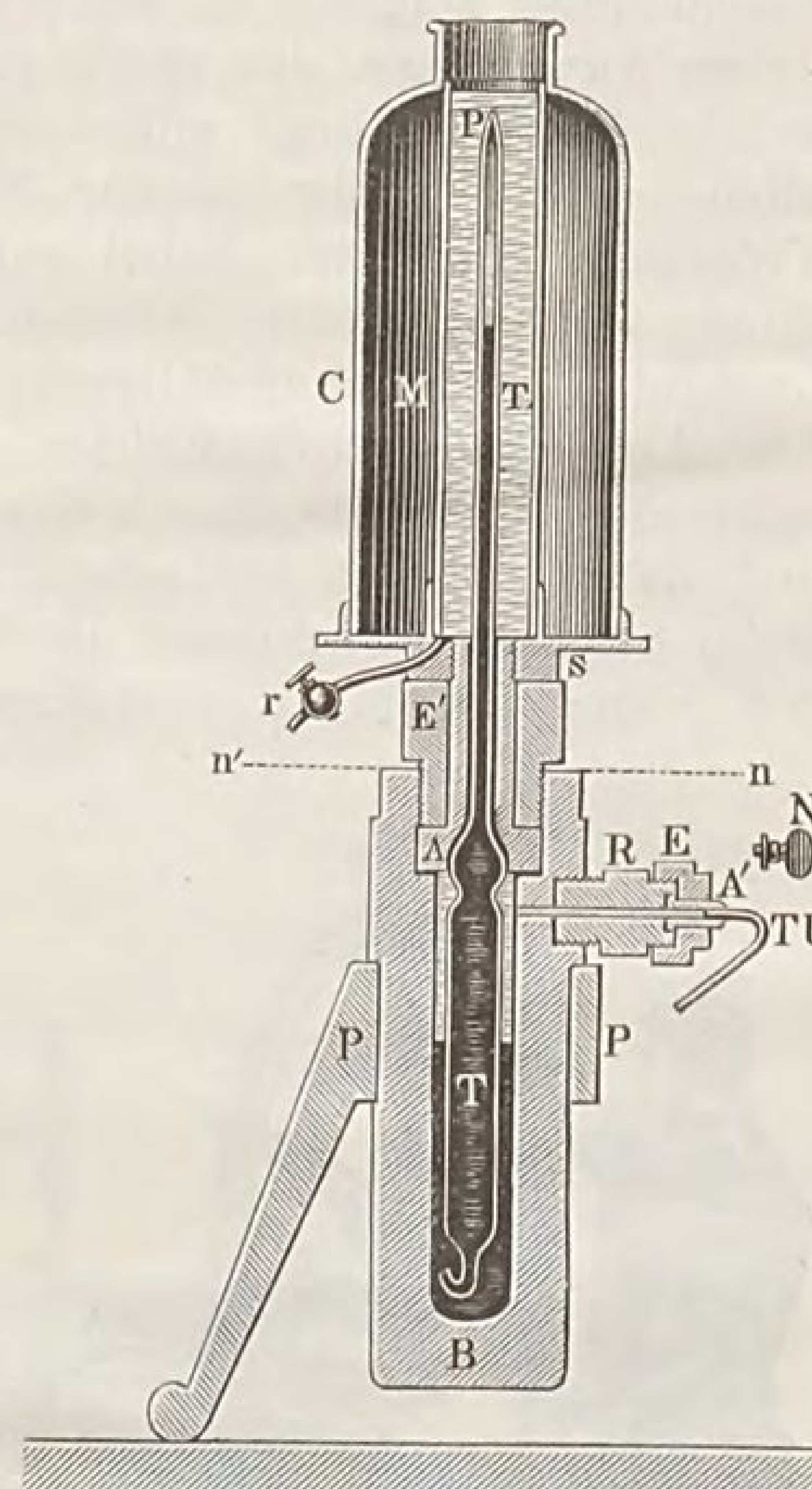


Fig. 259.



Bei Temperaturen über 31⁰ erschien keine Flüssigkeit, selbst nicht bei einem Druck von 150 Atmosphären und das Volum nahm ganz allmälig und stetig ab. Bei dem Apparat (Fig. 258) ist die Capillarröhre umgebogen, um sie in eine Kältemischung tauchen und so gleichzeitig die Wirkung von Druck und Kälte auf das Gas studiren zu können.

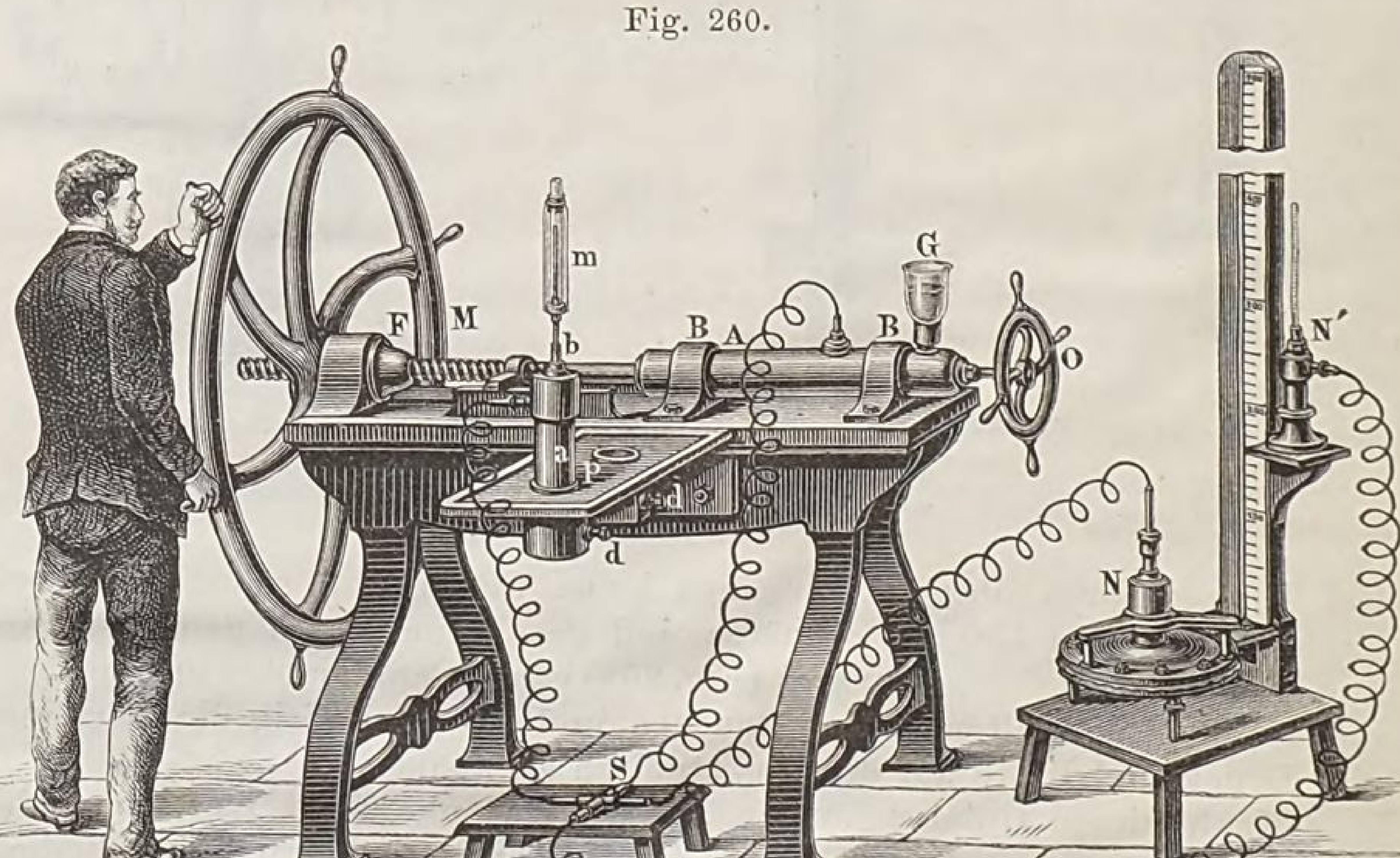
Nach diesen Untersuchungen lag der Gedanke nicht fern, dass die bis jetzt als permanent betrachteten Gase, deshalb nicht zu Flüssigkeiten verdichtet werden konnten, weil neben der starken Compression nicht gleichzeitig die genügende Abkühlung stattfand und so der kritische Punkt nicht erreicht wurde. In neuester Zeit ist es zwei Forschern fast gleichzeitig gelungen, die Verflüssigung dieser Gase auszuführen. Am 24. December 1877 wurde den Mitgliedern der Pariser Akademie die Mittheilung gemacht, dass L. Cailletet am 16. December in Châtillon-sur-Seine Sauerstoff und Kohlenoxyd, und ganz unabhängig von diesem R. Pictet in Genf am 22. December Sauerstoff verflüssigt habe. Caille-

tet ist Besitzer eines der grössten Eisenwerke Frankreichs, Pictet ein Verfertigter von Eismaschinen.

Cailletet war damit beschäftigt, einen Kohlenwasserstoff, Acetylen, C_2H_2, zu verflüssigen. Als er dies Gas in einem Glasrohr, welches in eine capillare Spitze auslief, stark comprimirte, aber nicht so stark, dass Flüssigkeit entstand und nun die Spitze des Rohres abbrach, beobachtete er das Auftreten von starken weissen Nebeln. Anfänglich schrieb er diese einer Verunreinigung seines Acetylens mit einem leicht condensirbaren Kohlenwasserstoff zu, bei weiterer Untersuchung fand er aber, dass auch ganz reines (in Berthelot's Laboratorium dargestelltes) Acetylen dieselbe Erscheinung zeigte. Er erklärte dieselbe jetzt durch die bei dem plötzlichen Ausströmen des stark comprimirten Gases erzeugte Kälte, durch welche in Verbindung mit dem noch vorhandenen Druck, das zurückgebliebene Gas theilweise zur Flüssigkeit condensirt und so aus feinen Tröpfchen gebildeter Nebel entstanden sein konnte. Diese Ueberlegung führte ihn dazu, den gleichen Versuch mit bislang als permanent betrachteten Gasen anzustellen[1]).

Als er Sauerstoff, Kohlenoxydgas oder Stickstoff bis auf 300 Atmosphären comprimirte, durch flüssige schweflige Säure auf — 29^0 abkühlte und dann plötzlich entlastete, erfolgte wie beim Acetylen Nebelbildung. Beim Stickstoff erschienen deutliche Tropfen, die sich bald von den Wänden gegen die Mitte zurückzogen und dort eine Säule bildeten. Die

Fig. 260.

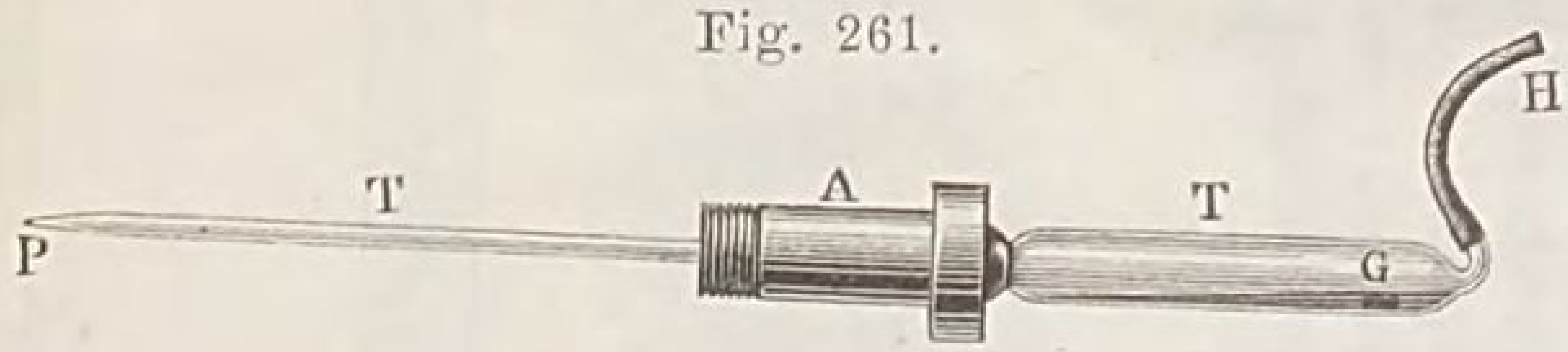


ganze Erscheinung dauerte nur drei Secunden. Auch Luft und Wasserstoff konnten in dieser Weise condensirt, erstere sogar als Reif im festen Zustand erhalten werden. Der von Cailletet angewandte Apparat ist

[1]) Diese Idee, Gase zu verflüssigen, wurde schon von A. Bouvet (Compt. rend. 87, 1070) ausgesprochen.

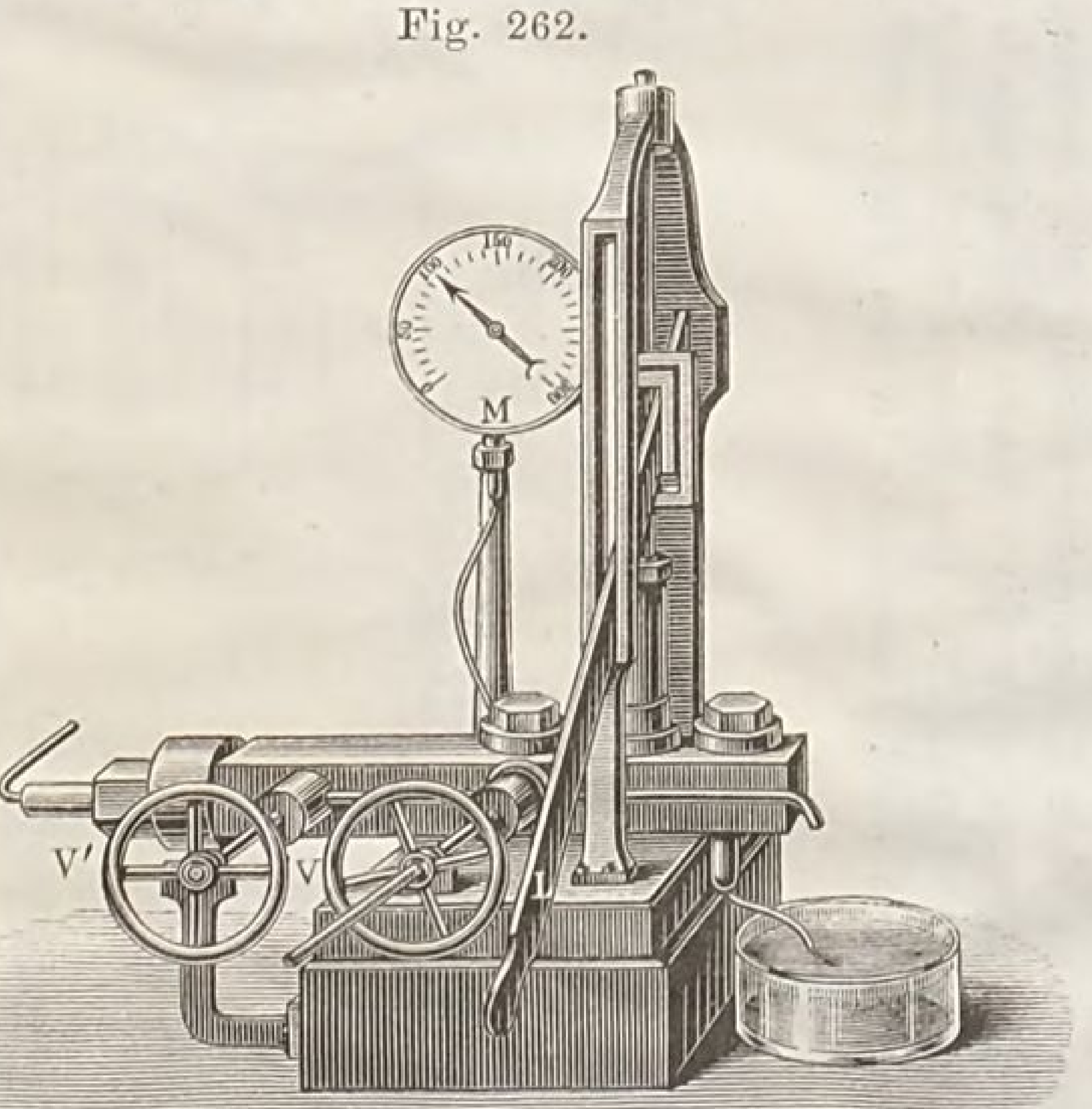
in den Fig. 259 und 260 abgebildet, und den von **Andrews** zur Bestimmung des kritischen Punktes angewandten nicht unähnlich. In dem Cylinder *A* (Fig. 260) aus weichem Stahl kann durch Drehen des grossen Rades *M*, in dessen Mitte die Schraube *F* befestigt ist, ein luftdicht schliessendes Piston auf und ab bewegt werden. Der Cylinder ist mit Wasser gefüllt, das durch *G* mittelst einer feinen Oeffnung eingeführt wird, die mittelst einer conischen Schraubenspitze durch Drehung des Handrades *O* verschlossen werden kann. Der in dieser Weise auf das Wasser ausgeübte Druck wird durch ein sehr enges Rohr auf das seitlich befindliche Gefäss *P* (*TT* Fig. 259) übertragen, in welchem sich, durch Quecksilber abgesperrt, das betreffende Gas befindet. Dies Gefäss ist unten offen, oben zu einer dickwandigen Capillarröhe ausgezogen und durch *A* (Fig. 259) luftdicht in den massiven Stahlcylinder *B* eingesetzt. Durch den Wasserdruck wird das Quecksilber in dieser Röhre emporgepresst und das Gas so comprimirt. Der Cylinder *B* sowohl als das Rohr *TT* vermögen einen Druck von 1000 Atmosphären auszuhalten. Die Röhre wird vermittelst eines Gummischlauches, wie dies Fig. 261 zeigt, bei offener Capillarspitze mit dem Gas gefüllt, die Spitze zugeschmolzen und das Rohr dann in den Apparat gebracht. Oben ist die Röhre mit einem Glascylinder umgeben, um sie, wenn nöthig, mit einer Kältemischung umgeben zu können.

Fig. 261.



Durch Drehen des Rades *O* kann eine plötzliche Entlastung des Druckes hervorgebracht werden. Acetylen wurde in diesem Apparat bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Druck von 83 Atmosphären, Aethylen bei + 4° durch einen Druck von 46 Atmosphären, Stickoxyd bei — 11°, durch einen Druck von 104, Methan (CH_4) durch einen Druck von 180 Atmosphären condensirt. Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff wurden, wie schon gesagt, erst bei plötzlicher Entlastung des Druckes verflüssigt.

Fig. 262.



Um die Condensation der Gase in der Vorlesung zu zeigen, kann man sich eines von **Ducretet** construirten Apparates, den Fig. 262 zeigt, bedienen. Bei demselben wird vermittelst des Hebels *L* ein Druck von 300 Atmosphären auf das vorhin beschriebene Reservoir mit Capillarröhre

übertragen, ein Druck, welcher durch das Anziehen des Rades V bis auf 500 Atmosphären gesteigert werden kann. Vermittelst des Rades V' kann der Druck plötzlich vermindert werden.

In sehr viel grösserem Maassstabe sind Sauerstoff und Wasserstoff von R. Pictet verflüssigt worden. Während Cailletet bei diesen Gasen nur mehr oder weniger starke Nebelbildung beobachtete, hat Pictet bedeutende Mengen der verflüssigten Gase dargestellt.

Pictet's Apparat besteht im Princip darin, dass das Gas in einer eisernen Flasche entwickelt wird, die mit einem Rohre verbunden ist, das durch erstarrte Kohlensäure auf — 130° abgekühlt ist. In diesem Rohr wird das Gas dann unter seinem eigenen Druck flüssig. Um die feste Kohlensäure zu erhalten, wird durch Compression verflüssigtes Kohlensäuregas durch Auspumpen ihres Dampfes rasch zum Verdampfen gebracht. Da zum Verflüssigen der Kohlensäure ein sehr starker Druck bei gewöhnlicher Temperatur nöthig ist, so wird sie erst durch verflüssigte schweflige Säure auf — 65 bis — 73° abgekühlt. Die flüssige schweflige Säure wird ebenfalls durch Compression des Gases erhalten und durch Auspumpen ihres Dampfes möglichst abgekühlt. Der Dampf wird immer wieder condensirt und die flüssige Säure in das betreffende Gefäss zurückgebracht. Es wird danach der in den Figg. 263 u. 264 schematisch, in Fig. 265 (S. 844) perspectivisch dargestellte

Fig. 263.

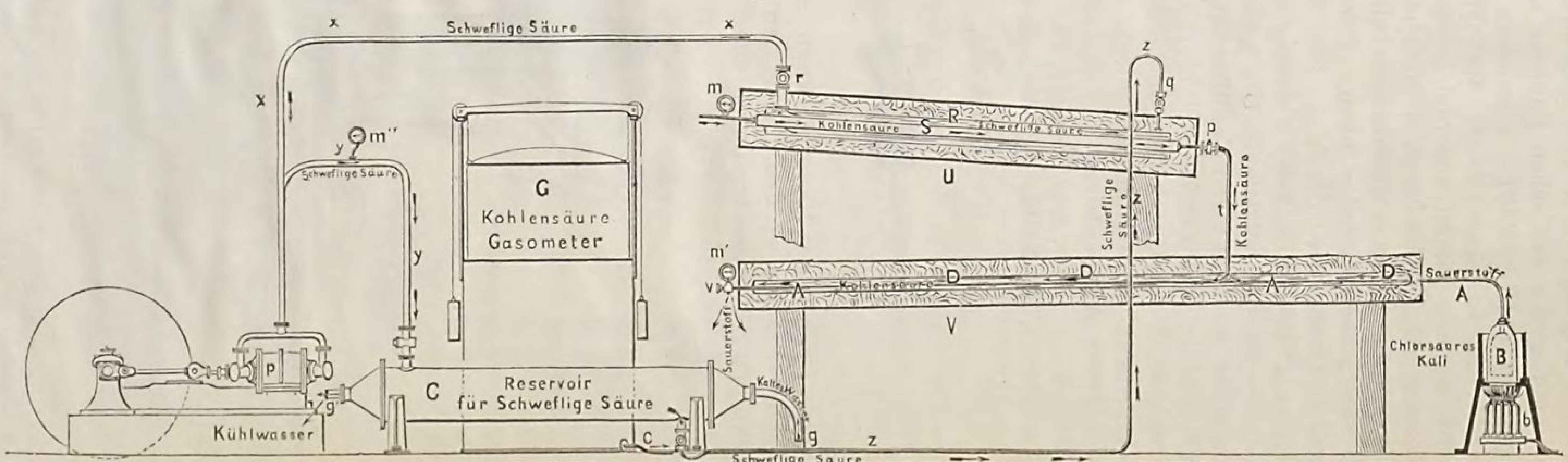
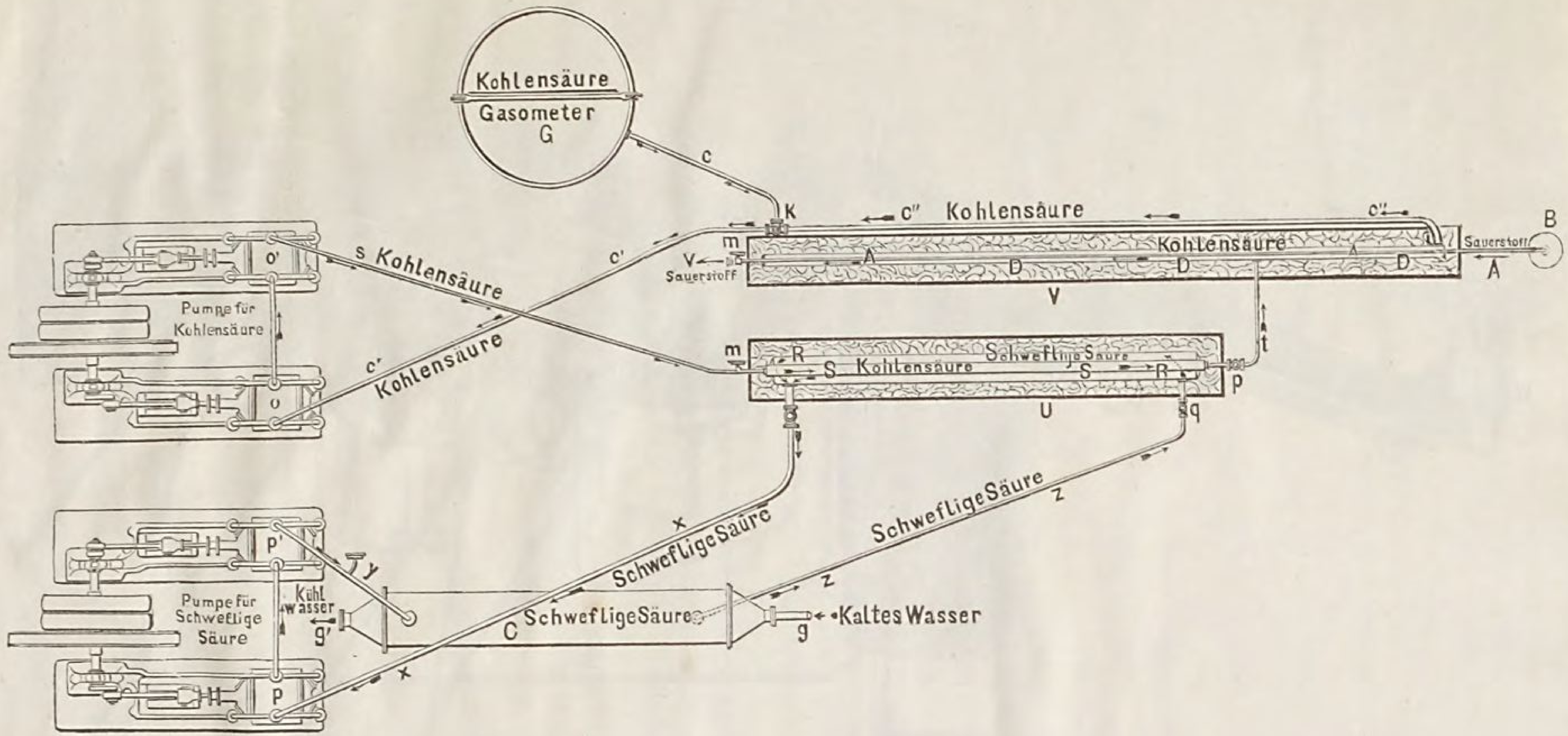
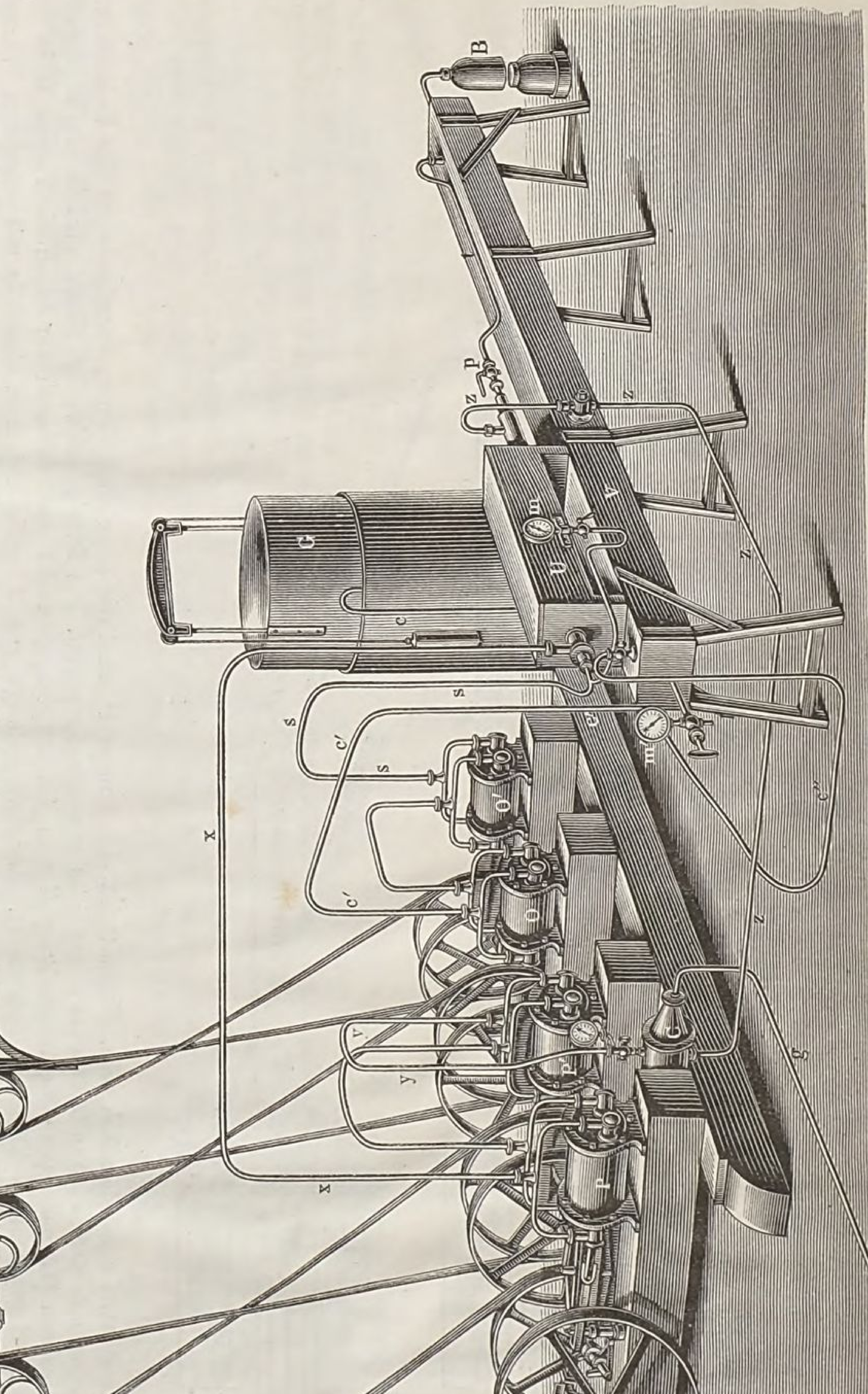


Fig. 264.



Apparat Pictet's verständlich sein. Vermittelst der Pumpe P wird die schweflige Säure, vermittelst O die Kohlensäure angesogen und durch P' und O' werden diese Gase zusammengepresst. Die flüssige schweflige Säure wird in dem kupfernen, mit schlechten Wärmeleitern umgebenen Rohr R zum Verdampfen gebracht und dadurch die durch die Pumpe O' in das enge Rohr S gepresste Kohlensäure condensirt. Letztere gelangt von S in die kupferne, ebenfalls mit schechten Wärmeleitern umgebene Röhre D. In dieser wird dann durch Auspumpen der verdampfenden Kohlensäure die flüssige Säure

Fig. 265.



zum Erstarren gebracht, und dadurch das 5 m lange sehr starke kupferne Rohr auf — 130° abgekühlt. Letzteres ist an dem einen Ende mit einer eisernen Retorte *B* verbunden, in welcher durch Erhitzen von ganz reinem chlorsaurem Kalium Sauerstoff entwickelt wird, während das andere Ende bei *v* mittelst Schraubenventils verschlossen ist. Der in *B* entwickelte Sauerstoff wurde dann unter seinem eigenen Druck flüssig. Der Druck stieg nach dem Anheizen rasch bis etwa 500 Atmosphären und sank dann bei einer constanten Temperatur von — 130° etwas, wie folgende Tabelle zeigt:

Zeit	Druck in Atmosphären
12·10	50
12·36	100
12·37	200
12·38	460
12·40	525
12·42	526
12·44	525
1·0	471
1·5	475

Als nun der Schraubenhahn geöffnet wurde, strömte ein glänzender Strahl des flüssigen Sauerstoffs mit Heftigkeit aus, welcher von einem Nebel umgeben war, der wahrscheinlich aus fein vertheiltem festem Sauerstoff bestand. Die Anwesenheit des letzteren wurde durch die Beobachtung, dass von dem Strahl reflectirtes Licht polarisirt wurde, fast zur Gewissheit erhoben. Ein glimmender Span verbrannte in dem Strahl mit unbeschreiblicher Lebhaftigkeit. S. 509 haben wir gesehen, dass die Atomvolumina der dem Sauerstoff analogen Elemente Schwefel, Selen und Tellur nicht viel von einander abweichen; es war danach wahrscheinlich, dass auch das Atomvolum des Sauerstoffs demjenigen dieser Elemente nahe kommen würde und zwar am nächsten dem des Schwefels. Das Atomvolum desselben ist = 15·7, das specifische Gewicht des Sauerstoffs musste also $= \frac{16}{15{\cdot}7}$, d. h. nahe gleich 1 sein. Dies ist von Pictet vollständig bestätigt worden. Er fand, dass 45·467 g flüssiger Sauerstoff (annähernd) einen Raum von 46·25 cbcm einnehmen, wonach das specifische Gewicht des Sauerstoffs = 0·9787 sein würde [1]).

Ebenso wie Sauerstoff, wurde auch Wasserstoff von Pictet condensirt, nur dass statt Kohlensäure flüssiges Stickoxydulgas (N_2O) angewandt wurde, welches eine Abkühlung von — 140° gab. Der Wasserstoff wurde durch Erhitzen von ameisensaurem Kalium mit Kaliumhydroxyd entwickelt, wodurch derselbe in völlig trocknem und reinem Zustande erhalten wird:

$$CHKO_2 + KOH = K_2CO_3 + H_2.$$

[1]) Dumas hatte das specif. Gewicht des flüssigen Sauerstoffs = 1 vorausgesagt. Compt. rend. **86**, 37.

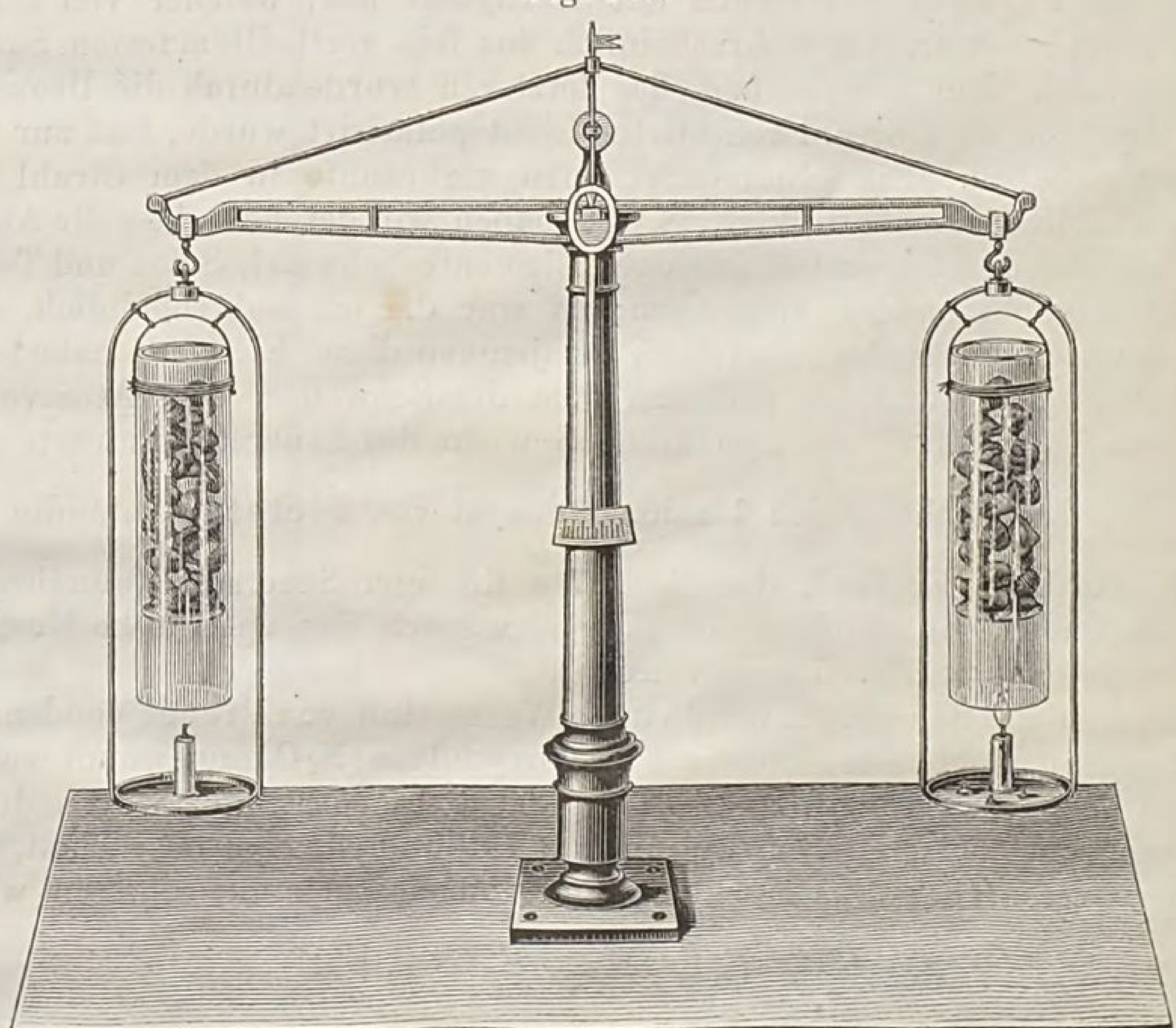
Der Druck stieg bis auf 650 Atmosphären, ehe er stationär wurde. Die Gasmenge betrug auf 0^0 berechnet 252 l. Als der Ausströmungshahn geöffnet wurde, strömte der flüssige Wasserstoff mit Vehemenz aus, wobei sich ein scharfer pfeifender Ton vernehmen liess. Der Strahl hatte eine stahlblaue Farbe und war auf einer Länge von 12 cm völlig undurchsichtig. In demselben Moment hörte man auf dem Boden ein prasselndes Geräusch, wie wenn Hagelkörner niederfallen, und das Pfeifen ging in ein eigenthümliches Sausen über, wie wenn Natrium auf Wasser schwimmt. Der Strahl wurde dann bald intermittirend und man fühlte beim Ausströmen eines jeden neuen Strahles Stösse im Hahn. Der Druck sank während des ersten Strahles von 650 auf 370 Atmosphären. Nach dem Schliessen verminderte er sich noch mehrere Minuten lang auf 215 Atmosphären, und stieg dann wieder langsam auf 225, wo er stationär wurde. Als man den Hahn jetzt wieder öffnete, war der Strahl so intermittirend, dass man annehmen musste, in der Röhre habe sich fester Wasserstoff gebildet. Dieses Erstarren des Wasserstoffs findet in der grossen latenten Wärme desselben seine Erklärung.

Nach diesen Untersuchungen von Pictet und Cailletet gibt es keine im früheren Sinne permanenten Gase mehr.

Zu Seite 32.

Um die Gewichtszunahme bei der Verbrennung einer Kerze zu demonstriren, hat V. Meyer[1]) eine sehr einfache und zweckmässige Vor-

Fig. 266.



1) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1876, 1666.

richtung beschrieben. Ein Stück Stearinkerze von ca. 45 mm Länge steht auf einer Wagschale, Fig. 266; über der Kerze hängt, mittelst Drahtes an dem die Wagschale tragenden Halter befestigt, ein gewöhnlicher gläserner Gaslampencylinder (von ca. 210 bis 230 mm Höhe und 45 bis 50 mm Weite), so dass nur der obere Theil der Kerzenflamme in denselben hineinragt. Circa 50 bis 60 mm über der unteren Oeffnung des Cylinders befindet sich in diesem ein Drahtnetz; der über letzterem befindliche Theil des Cylinders wird mit einigen grossen, derben Stücken festen Aetznatrons locker gefüllt und nunmehr die Wage ins Gleichgewicht gebracht. Wird die Kerze entzündet, so erfolgt die Verbrennung ebenso leicht und ruhig wie an freier Luft, und schon nach wenigen Minuten zeigt sich ein sehr bedeutendes Sinken der Schale, auf welcher die Verbrennung stattfindet. Nach sechs Minuten beträgt die Gewichtszunahme 1 g, nach $^1/_4$ Stunde mehr als 3 g. Um dem Einwand zu begegnen, dass die Gewichtszunahme etwa durch eine, vom Aetznatron ausgeübte Wasser- oder Kohlensäureanziehung aus der Luft bedingt sei, kann man als Tara auf die andere Wagschale genau die nämliche Vorrichtung bringen, dort aber die Kerze unangezündet lassen. Der Erfolg des Versuchs bleibt dem beschriebenen genau gleich.

Ozon.

Zu Seite 64.

Zur Literatur des Ozons ist noch hinzuzufügen: Fox, Ozon and Antozon, London 1873; Wolffhügel, Ueber den sanitären Werth des atmosphärischen Ozons, Zeitschr. f. Biolog. **11**, 415.

Zu Seite 86.

Dass in der Nähe der See, an der Meeresküste, auf Inseln stets grössere Mengen Ozon in der Luft vorhanden sind als im Binnenlande, ist von Fox[1]) durch eingehende Untersuchungen nachgewiesen. Nach Ebermeyer[2]) ist auch die Waldluft stets relativ reich an Ozon. Ueber den Zusammenhang zwischen dem Ozongehalt der Luft und einigen Epidemien sind sehr viele Untersuchungen, vor allem in England[3]), angestellt worden. In vielen Fällen wurde ein Sinken des Ozongehaltes der Luft mit dem Erscheinen, ein Wiederansteigen desselben mit dem Verschwinden der Cholera beobachtet, woraus sich jedoch eine gesetzmässige Beziehung noch nicht ableiten lässt, da von anderer Seite auch gerade das Umgekehrte wahrgenommen worden ist.

Zu Seite 75, Anmerk. 1).

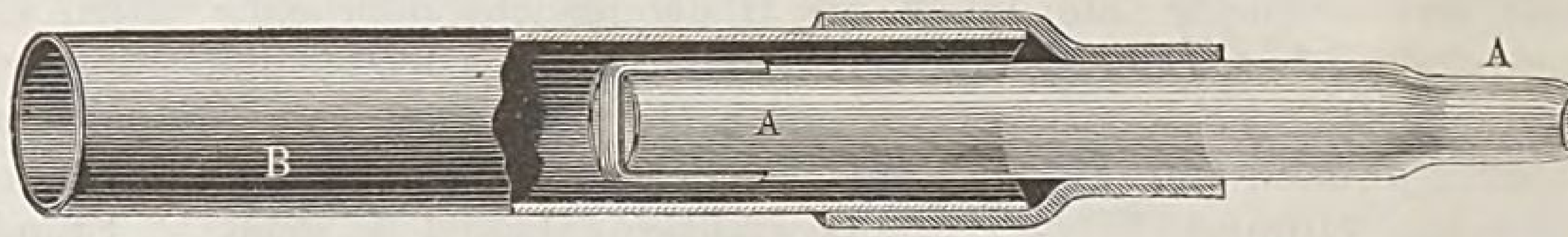
Nach Fox und Wolffhügel wird beim Durchleiten von Ozon durch ein langes Glasrohr der Ozongehalt nur so lange vermindert, als sich noch Staubtheilchen an der Röhrenwandung befinden.

1) Fox, Ozon and Antozon, London 1873, 100. — 2) Monit. scientif. (3) **3**, 895. — 3) Vgl. Fox, Ozon and Antozon, 127, 142 u. f.

Zu Seite 87.

Bei der Bestimmung des Ozongehaltes von bewegter Luft wird vielfach versäumt, darauf Rücksicht zu nehmen, dass in diesem Falle ein bei weitem grösseres Luftquantum mit den Ozonpapieren in Berührung kommt als bei ruhiger Luft. Man wendet deshalb zur Bestimmung des Ozongehaltes der Luft zweckmässig den in Fig. 267 abgebildeten Apparat an,

Fig. 267.



welcher so aufgestellt ist, dass durch das Rohr *B* keine Luft hineingeweht wird. Das 8 mm weite Glasrohr *A* ist mittelst eines Stückchens Kautschukschlauch in das 32·5 mm weite mit Asphaltlack überzogene Glasrohr *B* befestigt und das verengerte Ende von *A* mit einem Aspirator verbunden. Das Ozonpapierstreifchen ist um das Ende von *A* so herumgelegt, dass die durch den Apparat gesaugte Luft über denselben hinweggehen muss. Die Geschwindigkeit der durchtretenden Luft soll nicht über 0·446 m per Secunde betragen, was etwa 50 l durchzuleitende Luft per Stunde entspricht.

Wasserstoff.

Zu Seite 94.

P. W. Hofmann [1]) beobachtete, dass beim Auflösen grösserer Mengen Zink in Salzsäure Selbstentzündung des entwickelten Wasserstoffs eintrat. Er erklärt diese Erscheinung durch die Wirkung von fein vertheiltem Zink auf das Gemisch von Luft und Wasserstoff.

Zu Seite 97.

Nach Fresenius [2]) werden Gase durch Schwefelsäure vollständiger getrocknet wie durch Chlorcalcium. Zehn Liter chlorcalciumtrockne Luft gaben an Schwefelsäure noch 0·0068 bis 0·0097 g Wasser ab. Bröckliches (21 Proc. Wasser haltendes) und geschmolzenes Chlorcalcium verhalten sich in dieser Hinsicht gleich, nur trocknet letzteres etwas rascher. Gebrannter Kalk trocknet viel langsamser und weniger vollständig als Chlorcalcium. Entwässerter Kupfervitriol trocknet weniger vollständig und langsamer als Chlorcalcium, aber besser als gebrannter Kalk. Auch concentrirte Schwefelsäure entzieht indess feuchter Luft noch nicht alle und jede Feuchtigkeit, denn die dadurch getrocknete Luft (10 l) gab an wasserfreier Phosphorsäure noch eine kleine Menge (0·0011 bis 0·0023 g) Wasser ab. Vgl. noch die Untersuchungen von Myers, S. 552.

[1]) Chem. Centr. 1878, 351. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 4, 177; Zeitschr. Chem. 1866, 92.

Zu Seite 100.

Nach E. Schobig[1]) kann Wasserstoffgas sehr bequem dadurch gereinigt werden, dass man dasselbe eine Lösung von übermangansaurem Kalium passiren lässt. Arsenwasserstoff wird auf diese Weise zu Arsensäure, Antimonwasserstoff zu Antimonsäure und antimoniger Säure, Kohlenwasserstoff zu Kohlensäure und Wasser, Schwefelwasserstoff zu Schwefel oder schwefliger Säure oxydirt. Zur Entfernung der genannten Substanzen mit Ausnahme des Schwefelwasserstoffs eignet sich am besten eine neutrale oder saure, zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs eine alkalische Lösung des Permanganats. Auch aus Eisen oder aus ganz unreinem Zink des Handels entwickeltes Wasserstoffgas kann so vollkommen rein erhalten werden, wenn man das Gas zur Entfernung der Kohlensäure noch eine Flasche mit Natronlauge passiren lässt. Reines Wasserstoffgas wird, wiewohl nur sehr langsam, ebenfalls von übermangansaurem Kalium oxydirt und zwar am leichtesten von einer neutralen Lösung desselben. Nach E. Varenne und E. Hebré[2]) kann man statt einer Lösung von übermangansaurem Kalium mit demselben Erfolg eine Lösung von Kaliumdichromat in Schwefelsäure anwenden.

Zu Seite 103.

H. Giffard[3]) hat zur Darstellung des Wasserstoffs im Grossen zwei Apparate beschrieben, von denen der eine auf trocknem, der andere auf nassem Wege arbeitet. Zur Darstellung des Wasserstoffs auf trocknem Wege wird zunächst natürliches Eisenoxyd durch Kohlenoxyd (welches durch Verbrennen von Kokes erhalten wurde) zu metallischem Eisen reducirt und über dieses dann in einem eigens construirten Ofen Wasserdampf geleitet:

$$Fe_2O_3 + 3\,CO = Fe_2 + 3\,CO_2$$
$$Fe_3 + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2.$$

Das Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 wird dann aufs Neue zu metallischem Eisen reducirt, vermittelst desselben Wasserstoffgas entwickelt, das gebildete Eisenoxyduloxyd wiederum reducirt u. s. w., so dass mit derselben Menge Eisen eine sehr grosse Menge Wasserstoff dargestellt werden kann. 1 cbm Wasserstoffgas kostet danach etwa 4 Pf. oder 1 kg 40 bis 45 Pf. Nach der zweiten Methode auf nassem Wege lässt Giffard in einem von ihm construirten Apparat verdünnte Schwefelsäure auf Eisen einwirken. 1 cbm Gas kostet so bereitet nach Abzug für den Erlös der Nebenproducte 24 Pf., d. h. so viel, wie das Leuchtgas in Paris. Nach diesen Methoden hat Giffard das Wasserstoffgas (20000 cbm) zur Füllung des Ballon captif auf der Pariser Weltausstellung entwickelt.

Zu Seite 128.

Nach D. Tommasi[4]) beruht die Wirkung des nascirenden Wasserstoffs nicht darauf, dass die Wasserstoffatome noch nicht zu Molecülen

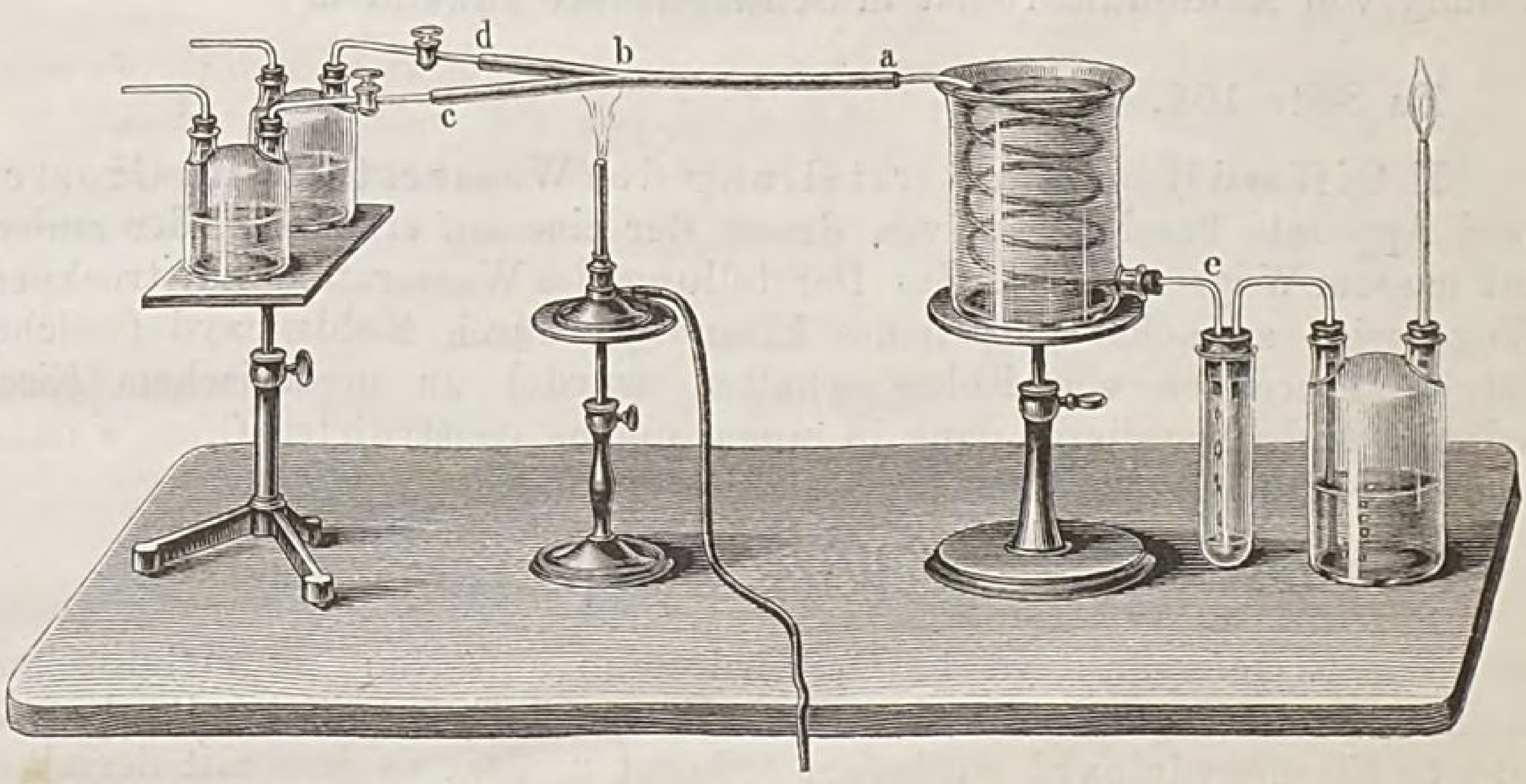
[1]) J. pr. Chem. (2) **14**, 289. — [2]) Bull. soc. chim. (2) **28**, 523. — [3]) Revue industrielle 1877, 373; Dingl. polyt. J. **227**, 366. — [4]) Istituto Lombardo (2) **10**; Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 2056 (Corresp.).

zusammengetreten sind, sondern auf gleichzeitig statthabende Wärmewirkungen, welche den entwickelten Wasserstoff mit einer grösseren oder geringeren Anzahl von Wärmeeinheiten begaben.

Zu Seite 138.

In neuerer Zeit hat J. Piccard[1]) einen eleganten Versuch zur Demonstration der Synthese des Wassers angegeben. Aus ihren respectiven Behältern, welche mit weiten und leicht regulirbaren Hähnen versehen sein müssen, treten die beiden Gase Wasserstoff und Sauerstoff, jedes ein kleines Woulff'sches Fläschchen passirend (Fig. 268), welches Wasser oder Schwefelsäure enthält, in den eigentlichen Verbindungsraum. Derselbe besteht aus einer 40 cm langen, 8 bis 10 mm weiten, im ersten Drittel ihrer Länge gabelförmig getheilten Platinröhre *a b c d*. Von da gehen die Gase durch einen Kühlapparat, durch ein Sammelgefäss für das gebildete Wasser, durch eine dritte Woulf'sche Flasche und endlich durch eine Brennerspitze aus Platin oder schwerschmelzbarem Glase aus dem Apparat

Fig. 268.



heraus. Zunächst lässt man den Wasserstoff allein durchströmen und zündet ihn beim Austritt an, um die Stärke des Gasstromes zu demonstriren. Dann erhitzt man mit einer Gaslampe die Gabelungsstelle *b*, lässt Sauerstoff langsam hinzutreten und entfernt schliesslich die Gaslampe. Während dann der Gasstrom in den ersten beiden Woulf'schen Flaschen unverändert fortdauert, nimmt derselbe in der dritten Flasche ab und hört bei genauer Regulirung des Sauerstoffs ganz auf. Die Wasserstoffflamme erlischt ebenfalls, aus dem Kühlrohr tröpfelt ununterbrochen Wasser in das Sammelglas und die Platinröhre geräth an der Gabelungsstelle in ein so intensives Weissglühen, dass bei Abendvorlesungen der ganze Saal beleuchtet wird. Die Platinröhre (welche etwa 80 g wiegt und ebenso viele Mark kostet) ist zweckmässig an der Gabelungsstelle durch eine inwendig angebrachte muffelartige Verdickung etwas verstärkt und das

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1877, 180.

Zuleitungsrohr des Wasserstoffs *c* mit einigen eingeschobenen Kupferdrähten versehen, um ein Zurückschlagen der Wasserstoffflamme zu verhüten. Statt dieser gabelförmigen Röhre kann man sich nach A. W. Hofmann[1]) auch eines kleinen Platinkolbens bedienen, wie er zur Zersetzung der Schwefelsäure (S. 705) angewandt wird. Die beiden Gase werden durch gewöhnliche Pfeifenstiele eingeleitet.

Zu Seite 113.

Um die Explosion bei der Entzündung von Knallgas einfach und gefahrlos zu zeigen, verfährt man nach M. Rosenfeld[2]) am besten in folgender Weise. Durch eine Kugelpipette, deren Rohr einen Durchmesser von etwa 8 mm besitzt, deren Spitze von der Kugel mit einem Durchmesser von 3 cm etwa 5 cm entfernt ist, und deren anderer Arm 15 cm lang ist, wird Wasserstoff hindurchgeleitet, wenn die Luft verdrängt ist, das aus der Pipette austretende Gas entzündet und sodann die Pipette mit der Spitze nach oben vertical emporgehalten. Der Wasserstoff brennt einige Secunden ruhig ab, im Moment des Verlöschens aber erfolgt die Fntzündung des in der Kugel sich bildenden Knallgases mit einer ziemlich heftigen Detonation. Führt man das Experiment im Dunkeln aus, so sieht man im Moment der Explosion die Pipette eine Lichterscheinung durchzucken, welche über beide Oeffnungen herausragend, in Büscheln endigt. Nach Schiff[3]) kann man diesen Versuch in weit grösserem Massstabe vollständig gefahrlos ausführen, indem man eine etwa $1\frac{1}{2}$ l fassende hohe und enghalsige Glasglocke mit einem etwa 9 mm weiten Hals mit Wasserstoff füllt und während des Entzündens aus der Wanne emporhebt.

Zu Seite 242 u. ff.

Ueber das Wasserstoffsuperoxyd sind in der neuesten Zeit interessante Experimentaluntersuchungen von E. Schöne[4]) erschienen, über die wir hier in Kürze berichten wollen. Die Hyperoxyde der Erdalkalimetalle, wie z. B. Baryumsuperoxyd, verhalten sich nicht indifferent[5]) gegen Wasserstoffsuperoxyd, wie Schönbein[6]) annahm, sondern zersetzen dasselbe ähnlich wie Mangansuperoxyd. Dabei bilden sich aber vorher Verbindungen der Metallhyperoxyde mit Wasserstoffsuperoxyd. Bringt man eine gesättigte Lösung von Baryumhydrat mit einer starken Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zusammen, so entsteht wie bekannt zunächst ein voluminöser Niederschlag von der Zusammensetzung $BaO_2 + 8\,H_2O$. Setzt man nun noch weitere Mengen von Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so beginnt alsbald eine lebhafte Sauerstoffentwickelung und der voluminöse Niederschlag geht in ein dichtes schweres Krystallpulver über. Dieselben Krystalle erhält man auch, wenn man eine Lösung von Baryumsuperoxyd in Salzsäure mit einer gewissen Menge Ammoniak versetzt. Sie haben die Zusammensetzung $BaH_2O_4 = BaO_2, H_2O_2$ und sind leicht zersetzbar. Bei

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 1122. — [2]) Pogg. Ann. **157**, 494. — [3]) Deutsch. chem. Ges. Ber 1877, 2057 (Corresp.). — [4]) Ann. Chem. **192**, 257, **193**, 241, **195**, 228, **196**, 58, 239. — [5]) Schöne, Bull. de la soc. imp. des naturalistes de Moscou, 1866, Nr. III, 218. — [6]) J. pr. Chem. **77**, 138.

einer weit unter 0° liegenden Temperatur bleiben sie eine Zeit lang durchsichtig und farblos, bei Zimmertemperatur werden sie undurchsichtig, färben sich gelb und zerfallen allmälig unter Entwickelung von Sauerstoff in Baryumdioxyd und Wasser. Zwischen 50 und 60° gehen diese Zersetzungen in wenigen Minuten vor sich. Aehnliche, wenn auch noch unbeständigere Verbindungen bildet das Wasserstoffsuperoxyd mit Calcium- und Baryumsuperoxyd. — Nach Schöne beruht die Zersetzung, welche das Wasserstoffsuperoxyd durch die Hyperoxyde der alkalischen Erden erleidet, auf der vorhergehenden Bildung der genannten Verbindungen und verläuft in verschiedenen Phasen, gemäss den Gleichungen:

$$BaO_2 + H_2O_2 = BaH_2O_4$$
$$BaH_2O_4 = BaO_3 + H_2O$$
$$BaO_3 + H_2O = BaO_2 + O + H_2O.$$

Auf der Bildung von BaO_3 beruht nach Schöne die vorübergehende Gelbfärbung der Krystalle von BaH_2O_4. Auch durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Natrium- oder Kaliumhydroxyd entstehen höhere Oxydationsstufen der betreffenden Metalle, die sich mit Wasserstoffsuperoxyd zu Verbindungen von der Zusammensetzung $Na_2O_2, 2\,H_2O_2$ und $K_2O_2, 2\,H_2O_2$ zu vereinigen vermögen. Die Darstellung und die zum Theil sehr interessanten Eigenschaften derselben werden später bei den Hyperoxyden der Metalle beschrieben werden, hier kommen dieselben nur zur Erklärung der scheinbar katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Betracht. Setzt man zu einer grossen Menge Wasserstoffsuperoxyd verhältnissmässig wenig Alkali (weniger als $^1/_3$ Aeq.), so ist Gelegenheit zu folgender Reaction gegeben:

$$2\,ROH + 3\,H_2O_2 = R_2O_2, 2\,H_2O_2 + 2\,H_2O,$$

wenn R ein Alkalimetall bedeutet. Der Ueberschuss des Wasserstoffsuperoxyds bleibt zunächst frei innerhalb der Lösung. Die Verbindung, $R_2O_2, 2\,H_2O_2$, zersetzt sich nun nach der Gleichung:

$$R_2O_2, 2\,H_2O_2 = R_2O_4 + 2\,H_2O.$$

Das Tetroxyd wird aber sofort reducirt:

$$R_2O_4 = R_2O_2 + O_2.$$

Der Sauerstoff entwickelt sich, das Metalldioxyd verbindet sich aber sogleich wieder mit Wasserstoffsuperoxyd zu $R_2O_2, 2\,H_2O_2$, welche Verbindung dieselbe Zersetzung wie vorher erleidet. Man sieht, dass auf diese Weise zuletzt sämmtliches Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff übergeführt werden muss. Das zunächst noch übrig bleibende Metalldioxyd wird ebenfalls weiter zersetzt, entweder in der Weise, dass Tetroxyd und Alkalihydrat entsteht:

$$3\,R_2O_2 + 2\,H_2O = R_2O_4 + 4\,ROH,$$

wobei das Tetroxyd sogleich wieder reducirt, das regenerirte Dioxyd von Neuem zersetzt wird und so fort, bis alles Dioxyd zu Alkalihydrat reducirt ist, oder so, dass je nach der Menge des Wassers ein grösserer oder

geringerer Theil des Dioxyds mit Wasser sich zu Alkalihydrat und R_2O_2, $2H_2O_2$ umsetzt:

$$3R_2O_2 + 4H_2O = R_2H_4O_6 + 4ROH,$$

letztere Verbindung dann weiter wie vorher zersetzt wird und so fort, bis zuletzt nur noch Alkalihydrat in der Flüssigkeit ist. Kali wirkt bei dieser Zersetzung unverkennbar energischer als Natron. Flüssigkeitsgemische, welche in 100 Thln. 1 bis 2 Thle. Wasserstoffsuperoxyd und eine solche Menge von Alkali enthielten, dass auf 1 Aeq. des letzteren 1, 2, 3 bis 4 Aeq. des ersteren kamen, zersetzten sich bei einer Temperatur, die um 20^0 schwankte, und bei schwachem Lichte (im Winter) in 400 bis 500 Stunden, wenn das Alkali aus Kali bestand, während Lösungen, welche Natron enthielten, zur Zersetzung die doppelte Zeit, nämlich 800 bis 900 Stunden bedurften.

Bringt man (auch vollständig reines) Wasserstoffsuperoxyd mit einer (auch neutralen) Lösung von Jodkalium zusammen, so scheidet sich, aber nur allmälig, Jod aus und es bildet sich kaustisches Kali. Dabei entsteht zugleich eine ziemlich starke Sauerstoffentwickelung, indem ein grosser Theil des Wasserstoffsuperoxyds in Sauerstoff und Wasser zerfällt. Diese scheinbar katalytische Wirkung des Jodkaliums beruht nach Schöne auf folgenden Umsetzungen:

$$\begin{aligned} 2KJ + 2H_2O &= 2KOH + 2HJ \\ H_2O_2 + 2KOH &= K_2O_2 + 2H_2O \\ H_2O_2 + 2HJ &= J_2 + 2H_2O \\ K_2O_2 + J_2 &= 2KJ + O_2. \end{aligned}$$

Das auftretende Jod und Kalihydrat sind dann nur übrig gebliebene intermediäre Zersetzungsproducte, deren Menge von dem Grad der Verdünnung abhängt, und zwar mit diesem wächst. Ist nämlich die Menge des Wassers eine erhebliche, so wird K_2O_2 zum Theil in Sauerstoff und KOH zersetzt ($K_2O_2 + H_2O = 2KOH + O$). Das freigewordene Jod findet dann nicht sein Aeq. Kaliumdioxyd und es tritt auch eine entsprechende Menge Kaliumhydrat aus den Actionskreis aus. Letztere beiden Körper können hier neben einander bestehen in Folge der Gegenwart einer relativ grossen Menge von Jodkalium, welches wie Schönbein [1]) nachgewiesen hat, freies Jod vor der Einwirkung freien Kalis schützt. Auch andere Halogenverbindungen wie Chlorkalium, Chlorcalcium, Bromkalium vermögen in derselben Weise das Wasserstoffsuperoxyd scheinbar katalytisch zu zersetzen, und zwar nimmt die Energie der Zersetzung mit steigendem Atomgewicht des Halogens zu und ist bei Kaliumverbindungen grösser als bei Natriumverbindungen.

Wichtig ist ferner, dass nach den Untersuchungen Schöne's Thalliumoxydul durch Wasserstoffsuperoxyd in Thalliumoxyd übergeführt und daher Thalliumpapier von Wasserstoffsuperoxyddampf gebräunt wird. Dampfförmiges Wasserstoffsuperoxyd gibt also mit Thalliumpapier dieselbe Reaction wie Ozon.

[1]) J. pr. Chem. 84, 393.

Bezüglich der Einwirkung von Ozon und von Chlor auf Wasserstoffsuperoxyd (auch in neutraler Lösung) hat Schöne quantitativ die Richtigkeit der Seite 250 und 253 angegebenen Gleichungen:

$$H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2O_2$$
$$H_2O_2 + Cl_2 = 2HCl + O_2$$

nachgewiesen.

Auch über das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds in der Atmosphäre hat Schöne eine Reihe weiterer Untersuchungen [1]) veröffentlicht, die im Wesentlichen das Seite 257 Angegebene erweitern und bestätigen.

Brom.

Zu Seite 393.

Nach J. Philipp [2]) ist der Erstarrungspunkt von ganz reinem (aus Baryumbromat dargestelltem) Brom — 7·2 bis — 7·3. Chlorhaltiges Brom zeigte einen bei weitem niedrigeren Erstarrungspunkt.

Jod.

Zu Seite 467.

Nach P. Schützenberger [3]) entsteht durch Einwirkung von Wasser auf die Chloride des Jods, Jodwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure und eine gelbe flüchtige Verbindung, welche nach der Formel JCl, HCl zusammengesetzt ist und der wässerigen Lösung durch Aether entzogen werden kann. Diese Verbindung ist nach ihm die Ursache von der Beständigkeit des Chlorjods in salzsäurehaltigem Wasser. Das Jodtrichlorid betrachtet er als eine Verbindung von $JCl_5 + JCl$.

Zu Seite 487.

Nach J. Ogier [4]) bilden sich durch Einwirkung von Ozon auf Jod alle Oxydationsstufen desselben. Lässt man z. B. den elektrischen Strom auf ein Gemenge von Sauerstoff und Joddampf wirken, so setzt sich am unteren Theil der Röhre jodige Säure, darüber eine citronengelbe Schicht von Unterjodsäure und ganz oben Jodsäure ab. Der ringförmige Raum, innerhalb dessen die dunkle Entladung stattfindet, bleibt mit einer dünnen weissen Schicht überzogen, welche aus Ueberjodsäure besteht. Die jodige Säure hat die Zusammensetzung J_2O_3, ist hellgelb, pulverförmig, ausserordentlich leicht und gibt mit Wasser einen reichlichen Niederschlag von Jod.

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1878, 482, 561, 874 u. 1028. — [2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 1879, 1424. — [3]) Compt. rend. **84**, 389. — [4]) Compt. rend. **85**, 957, **86**, 722.

Schwefel.

Zu Seite 602.

Isambert[1]) hat die Spannung des von Zweifach-Chlorschwefel entwickelten Chlors bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Mit Chlor gesättigter Einfach-Chlorschwefel wurde in einen Kolben gebracht, an welchem seitlich ein Manometerrohr angelöthet war. Der Hals des Kolbens wurde vor der Löthrohrlampe ausgezogen und während man einen Chlorstrom durch den Apparat leitete, abgeschmolzen. Dann wurde der Chlorschwefel erhitzt, die Spannung beobachtet, ein Theil des Chlors ausströmen gelassen und nach erneutem Erhitzen wiederum die Spannung beobachtet. Er erhielt so folgende Resultate:

Temperatur	Spannung des Chlors	Temperatur	Spannung des Chlors
8·5°	594 mm	7·5°	272 mm
9·3	575 „	2·5	234 „
10	521 „	4·7	215 „
10	471 „	9·5	138 „
4	358 „	10	123 „
7·5	304 „		

Zwischen je zwei Beobachtungen hatte immer eine Austreibung von Chlorgas stattgefunden. Es geht aus den Zahlen hervor, dass die Spannung des Chlors durchaus nicht constant ist, sondern mit der Menge des Chlors variirt, welche der Einfach-Chlorschwefel einschliesst. Isambert zieht hieraus den Schluss, dass der Zweifach-Chlorschwefel keine chemische Verbindung, sondern nur ein Einfach-Chlorschwefel ist, der Chlor absorbirt enthält, jedoch mit Unrecht, da das Kriterium der constanten Dissociationsspannung nur für Verbindung von festen Körpern und Gasen, nicht aber für solche von Flüssigkeiten und Gasen gilt (vergl. die Einleitung S. *69*).

Zu Seite 608.

J. B. Hannay[2]) hat eine weitere Untersuchung über Bromschwefel veröffentlicht. Wird eine geringe Menge Arsen in flüssigem S_2Br_2 gelöst, und die Mischung auf — 18° abgekühlt, so scheiden sich schöne dunkelrothe Krystalle von der Zusammensetzung $AsSBr, SBr_2$ ab.

Zu Seite 649.

C. Marignac[3]) erinnert bezüglich der Versuche Weber's daran, dass er sowohl die von ihm beschriebene flüssige als auch feste

[1]) Compt. rend. **86**, 664. — [2]) Chem. News, **37**, 212. — [3]) N. Arch. ph. nat. **58**, 228.

Modification des Schwefeltrioxyds analysirt, und beide nach der Formel SO_3 zusammengesetzt gefunden habe. Er hat aufs Neue constatirt, dass Schwefelsäureanhydrid, welches erst bei 100° schmilzt, durch längeres Erhitzen einen niedrigeren Schmelzpunkt erhält.

Zu Seite 712.

Nach F. Kohlrausch[1]) ist das specif. Gewicht von ganz reiner Schwefelsäure kleiner als dasjenige einer Schwefelsäure, welche wenig Wasser enthält. Der Gang des specif. Gewichts (bei 18°, Wasser von 4° = 1) zwischen 90 und 100 Proc. ist etwa folgender:

Gewichtsproc. an H_2SO_4	Specif. Gew.	Gewichtsproc. an H_2SO_4	Specif. Gew.
90	1·8147	96	1·8372
91	1·8200	97	1·8383
92	1·8249	98	1·8386
93	1·8290	99	1·8376
94	1·8325	100	1·8342
95	1·8352		

Tellur.

Zu Seite 818.

Himly[2]) wendet zur Reindarstellung von Tellur folgende Methode an. Das Rohtellur wird geschmolzen, ein Platindraht bis in die Mitte desselben gesteckt, und das Tellur nach dem Erkalten in ein Stück baumwollenes oder leinenes Zeug eingebunden, so dass es von einem Beutel umgeben ist. Darauf stellt man eine Zerlegungszelle her aus einer Platinplatte, dem Tellur sammt Beutel und verdünnter Kalilauge, und leitet einen elektrischen Strom hindurch, so dass das Tellur den Wasserstoffpol bildet. Man sieht sofort das gebildete Tellurkalium mit violettbrauner Färbung durch den Beutel in der Flüssigkeit sich herabsenken, in welcher es durch den am anderen Pol entwickelten Sauerstoff sofort wieder als regulinisches Tellur abgeschieden wird.

[1]) Pogg. Ann. Erg. Bd. 8, 675.
[2]) Schriften des naturwissenschaftlichen Vereins zu Kiel, December 1876, 117; Jahresber. f. Chem. 1877, 213.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

Neues Handwörterbuch der Chemie.

Auf Grundlage

des von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Kolbe und Fehling herausgegebenen Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie

und unter Mitwirkung von

Bunsen, Fittig, Fresenius, v. Gorup-Besanez, Hell, Hofmann, Kekulé, Kolbe, Kopp, Wichelhaus u. a. Gelehrten

bearbeitet und redigirt von

Dr. Hermann v. Fehling,

Professor der Chemie in Stuttgart.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen.

Royal-8. geh.

Der Umfang des Werkes ist auf sechs Bände berechnet, von welchen ein jeder in 10 bis 12 Lieferungen erscheinen wird.

Erschienen ist: Erster Band complet in dreizehn Lieferungen.

Preis 31 Mark 20 Pf.

Zweiter Band complet in dreizehn Lieferungen.

Preis 31 Mark 20 Pf.

Dritter Band. Erste Lieferung. Preis 2 Mark 40 Pf.

Einleitung in die moderne Chemie.

Nach einer

Reihe von Vorträgen gehalten in dem Royal College of chemistry zu London

von

Aug. Wilh. Hofmann,

Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Sechste mit der fünften übereinstimmende Auflage.

Mit 75 in den Text eingedruckten Holzstichen.

gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 5 Mark.

Gasometrische Methoden

von

Robert Bunsen.

Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Mit 70 in den Text eingedruckten Holzstichen. 8. Fein Velinpapier. geh.

Preis 8 Mark.

Ausführliches Lehrbuch der Chemie.

Von

H. E. Roscoe und **C. Schorlemmer,**

Professoren der Chemie an Owens College.

Erster Band. **Nichtmetalle.**

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh.

Preis 12 Mark.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

Anleitung zum Experimentiren

bei

Vorlesungen

über

Anorganische Chemie.

Zum

Gebrauch an Universitäten und technischen Hochschulen, sowie beim Unterricht an höheren Lehranstalten.

Von

Dr. Karl Heumann,

Professor am eidgenössischen Polytechnicum zu Zürich.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh.

Erste bis dritte Lieferung. Preis à 4 Mark.

Lehrbuch der anorganischen Chemie

nach den

neuesten Ansichten der Wissenschaft

von

Dr. Ph. Th. Büchner,

ordentlicher Professor der Chemie und Vorstand des chemischen Laboratoriums an der grossh. technischen Hochschule zu Darmstadt.

Zweite verbesserte und vermehrte Auflage.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. gr. 8. geh. Preis 18 Mark.

Kurzes

Lehrbuch der anorganischen Chemie

von

Dr. Hermann Kolbe,

Professor der Chemie an der Universität Leipzig.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. 8. geh. Preis 8 Mark.

Lehrbuch der physiologischen Chemie.

Für

den Unterricht auf Universitäten, technischen Lehranstalten und für das Selbststudium.

Von

Dr. E. F. von Gorup-Besanez,

ordentlicher Professer der Chemie an der Universität Erlangen.

Vierte vollständig umgearbeitele und verbesserte Auflage.

Mit einer Spectraltafel im Texte und 3 Tafeln in Holzstich, den Münchener Respirations-Apparat darstellend. gr. 8. geh. Preis 19 Mark.

Bayerische StaatsBibliothek

Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Michaelis, August,

Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie

Bd.: 1

Braunschweig 1878

Chem. 122 qd-2,1
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11370829-7